

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR MICHEL BAVEREZ
Ingénieur E.N.S.I.C.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES GROUPEMENTS SUPERFICIELS
DES GELS DE SILICE

SPECTROMETRIE INFRAROUGE : - INTENSITE ABSOLUE D'ABSORPTION -

SOUTENUES LE

1966, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. BARRIOL

Président

M.M. PRETTRE

Invité

M. H. HEROLD

Examineurs

M. J. BASTICK

Digitized by the Internet Archive
in 2026

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
FACULTE DES SCIENCES

THESES

PRESENTEES A LA FACULTE DES
SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE
NANCY POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR MICHEL BAVEREZ

Ingénieur E.N.S.I.C.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES GROUPEMENTS SUPERFICIELS
DES GELS DE SILICE

SPECTROMETRIE INFRAROUGE : - INTENSITE ABSOLUE D'ABSORPTION -

SOUTENUES LE 1966, DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M. J. BARRIOL Président

M.M. PRETTRE Invité

M. H. HEROLD
M. J. BASTICK Examineurs



UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

Doyen : M. AUBRY

Assesseur : M. GAY

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT - DELSARTE - URION - ROUBAULT.

Professeurs honoraires : MM. CROZE - RAYBAUD - LAFITTE - LERAY - JOLY LAPORTE - EICHHORN - GODEMENT - DUBREUIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - DE MALLEMANN - LONGCHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL.

Maîtres de conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET.

MM.		<u>PROFESSEURS</u>	
URION	Chimie biologique	* MALAPRADE	Chimie
DELSARTE	Analyse supérieure	MANGENOT	Botanique
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
CAPELLE	Mécanique rationnelle	BONVALET	Mécanique appliquée
VIELLET	Biologie animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie théorique	* BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	* KERN	Minéralogie
GUILLIEN	Electronique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GIBERT	Chimie physique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	* WEPPE	Minéralogie appliquée
BOLFA	Minéralogie	NEEL	Chimie organique ind.
NICLAUSE	Chimie	BERNARD	Géologie appliquée
FAIVRE	Physique appliquée	* CHAMPIER	Physique
AUBRY	Chimie minérale	* GAY	Chimie biologique
COPPENS	Radiologie	* REGNIER	Physico-chimie
DUVAL	Chimie	STEPHAN	Zoologie
FRUHLING	Physique	* CONDE	Zoologie
HILLY	Géologie	* WERNER	Botanique
LE GOFF	Génie chimique	EYMAR	Calcul dif. et int.
SUHNER	Physique expérimentale	LEVISALLES	Chimie organique
CHAPON	Chimie biologique	Mme HERVE	M.M.P.
HEROLD	Chimie miné. indust.	* GOSSE	Mécanique physique
SCHWARTZ B.	Exploitation minière	FELDEN	Physique

MM.		<u>MAITRES DE CONFERENCES</u>	
Mme BASTICK	Chimie M.P.C.(Epinal)	JANOT	Physique M.P.C.(Epinal)
GUDEFIN	Physique	JACQUIN	Pédologie et chim. agric.
RUCCI	Géologie	MAINARD	Physique M.G.P.
VUILLAUME	Psychophysiologie	CACHAN	Entomologie app. (ENSA)
FRENTZ	Biologie animale	MARTIN	Chimie M.P.C.
HORN	Physique propédeutique	PAULMIER	Mécanique expérimentale
LAFON	Physique (ISIN)	N.	Probabilités et stat.
MARI	Chimie (ISIN)	N.	Mécanique (ISIN)
AUROUZE	Géologie	N.	Mathématiques
DEVIOT	Physique du solide	N.	Génie chimique
FLECHON	Physique M.P.C.	N.	Mathématiques M.P.C.
Mle HUET	Mathématiques S.P.C.N.	N.	Mathématiques S.P.C.N.
VIGNES	Métallurgie	N.	Mathématiques appliquées
BALESDENT	Thermo. chim. Appliquée	N.	Mécanique fluides (ISIN)
BLAZY	Minéralogie app. (ENSG)	N.	Physiologie animale.

* Professeur titulaire à titre personnel.

A mon Maître

Monsieur le Professeur J. BASTICK

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure
des Industries Chimiques

Hommage respectueux

A ma Femme

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué dans le Laboratoire de Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Que notre Maître, qui nous a toujours prodigué ses conseils avec générosité et bienveillance, veuille bien trouver ici l'expression déférente de notre profonde gratitude. Nous l'assurons de notre entier dévouement.

Notre reconnaissance va également à Madame M. BASTICK, Professeur à la Faculté des Sciences, pour l'intérêt qu'elle a constamment porté à notre travail et l'aide précieuse qu'elle nous a si souvent apportée. Nous la prions de croire à notre respectueux attachement.

Nous remercions vivement Monsieur le Professeur M. PRETTRE, Directeur de l'Institut de Recherches sur la Catalyse, d'avoir bien voulu nous honorer de sa présence dans notre jury d'examen.

Nous prions Monsieur le Professeur BARRIOL d'agréer nos remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de présider notre jury.

Nous remercions aussi Monsieur le Professeur A. HEROLD de l'intérêt qu'il nous a maintes fois manifesté. Nous lui sommes particulièrement reconnaissants d'avoir parrainé nos recherches devant le Centre National de la Recherche Scientifique sans l'appui matériel duquel ce travail n'aurait pu être mené à bien.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à nos camarades de laboratoire. Nous remercions tout spécialement Madame DUPONT, Mesdemoiselles CHARLES-MESSANCE et PEQUIGNOT, Messieurs MEYER, HATIER et CASTAGNE d'avoir eu l'obligeance de nous communiquer certains de leurs résultats.

Nous remercions enfin le personnel technique et administratif de l'Ecole et du Laboratoire pour l'aide qu'il nous a apportée. Que Mademoiselle CLAUDON et Monsieur LELAURAIN, qui nous ont assistés de façon si efficace dans la préparation de ce mémoire, soient assurés de notre reconnaissance.

INTRODUCTION

On désigne sous le nom de *gels de silice* l'ensemble des solides que l'on obtient directement ou indirectement par gélification puis déshydratation d'un sol de silice. Ces corps sont donc essentiellement composés de silice plus ou moins hydratée et présentent un système poreux très développé. De telles propriétés en ont rapidement fait un matériau de choix pour l'étude des phénomènes physiques de surface et des interactions liquide - solide et gaz - solide.

L'intérêt théorique de ces recherches, déjà fort important, se trouvait doublé d'un intérêt pratique considérable puisque les nombreux usages des gels de silice semblaient principalement découler de leurs caractéristiques physiques : leurs propriétés adsorbantes qui ont permis depuis longtemps de les utiliser comme agents déshydratants paraissaient directement liées à la grande étendue de leur surface. Leur emploi comme charges dans les élastomères et les plastiques, comme liants dans des composés aussi variés que les cosmétiques, certains produits pharmaceutiques, les huiles de graissage, les encres d'imprimerie etc..., est dû, pour une bonne part, à l'état très divisé de certains échantillons. C'est ce même état de division qui, joint à la présence d'un réseau poreux et à la faible conductibilité calorifique de la silice, en fait de très bons isolants thermiques. Ils constituent enfin d'excellents supports de catalyseurs grâce à leur résistance mécanique, leur stabilité thermique et leur grande surface. Il n'est donc pas surprenant que les chercheurs aient commencé par porter toute leur attention sur la structure physique des gels de silice et qu'ils se soient quelque peu désintéressés de leur nature chimique.

En réalité, il est apparu depuis quelques années, à la lumière des résultats récemment obtenus sur les catalyseurs et leurs

supports, que la connaissance de la *structure superficielle* est essentielle pour entreprendre l'étude des phénomènes de surface, aussi bien physiques que chimiques. C'est ainsi que l'on a pu mettre en évidence l'importance capitale de la nature des groupements superficiels des gels de silice dans de très nombreux phénomènes. On ne peut, par exemple, comprendre les particularités que l'on observe lors de l'adsorption de corps polaires tels que l'eau ou l'ammoniac si l'on ne tient compte des radicaux hydroxyles présents sur le gel. De même, on ne saurait expliquer les transformations que subissent ces produits sous l'action de la chaleur par la seule considération de facteurs physiques : le processus de déshydratation qui intervient alors et qui se manifeste par un dégagement continu d'eau au fur et à mesure que la température s'élève doit en effet modifier considérablement l'état du solide. Par ailleurs, on observe que si les gels de silice chauffés à température modérée orientent la décomposition de l'acide formique vers une réaction de déshydratation, ils conduisent au contraire à une réaction de déshydrogénation lorsqu'ils ont préalablement été portés à haute température : ce changement dans la nature même de l'activité catalytique montre bien l'importance des groupements superficiels et de leur évolution au cours du processus de déshydratation thermique.

Il faut remarquer d'autre part que l'intérêt des études des groupements superficiels des gels de silice déborde largement le cadre de ces seuls solides : elles constituent en effet un moyen d'approche vers la connaissance d'autres surfaces du même type dont l'étude directe est plus difficile. C'est ainsi que les résultats obtenus et les techniques expérimentales mises au point dans ce cas relativement simple pourront être d'une grande utilité pour les recherches sur les gels de silice - alumine dont l'intérêt comme catalyseurs est considérable. Ces travaux représentent également un biais pour aborder l'étude de tous les silicates qui entrent dans la composition des sols : à ce titre, les recherches sur les gels de silice font partie des préoccupations de nombreux laboratoires orientés vers les sciences de la terre. Par ailleurs, et de façon plus immédiate, ils permettent de mettre en évidence les propriétés chimiques superficielles.

les de composés très voisins tels que la silice non poreuse, le quartz et les verres, dont la faible surface spécifique rend l'étude directe très délicate. Dans cette perspective, on peut s'attendre à ce que ce type d'investigations éclaire d'un jour nouveau les effets de paroi si importants dans de nombreuses réactions chimiques.

L'intérêt grandissant de ces études, joint à l'apparition de moyens d'investigation puissants tels que la *spectrométrie infra-rouge appliquée à l'étude des solides poreux* ou la résonance magnétique nucléaire, a donné, ces dernières années, un développement considérable aux recherches sur la structure superficielle des gels de silice. Cependant, en dépit de la masse de renseignements ainsi accumulés, il n'est pas encore possible, à l'heure actuelle, de se faire une idée bien précise de la nature de la surface de ces corps.

En effet, si de nombreuses méthodes, tant physiques que chimiques, ont permis de mettre en évidence des *radicaux hydroxyles* à la surface des gels, il a jusqu'ici été impossible de déterminer si ces groupements sont tous directement liés à des atomes de silicium et proviennent de la polycondensation incomplète des molécules d'acide orthosilicique superficielles ou s'ils appartiennent également à des *molécules d'eau* qui seraient retenues à la surface jusqu'à des températures élevées par des "liaisons hydrogène renforcées".

Pour certains auteurs (18), la structure superficielle des gels serait constituée par des groupements - $\text{Si} - \text{OH} \dots \text{O} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ et des groupements silanols - $\text{Si} - \text{OH}$, les premiers donnant progressivement naissance aux seconds au fur et à mesure que l'on chauffe le gel. L'eau moléculaire ne disparaîtrait alors complètement que pour des températures de l'ordre de 500-600°C. Les radicaux silanols se condenseraient ensuite deux à deux avec élimination d'eau et formation de groupements $\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{Si}$ et de ponts siloxanes - $\text{Si} - \text{O} - \text{Si} -$.

Pour d'autres chercheurs (20) au contraire, l'eau moléculaire serait absente de la surface dès 150-200°C. Seuls subsisteraient à cette température des groupements silanols qui se transformeraient progressivement jusqu'à 1150°C en groupements $\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \text{Si}$ et en ponts siloxanes par le processus de condensation précédent.

Devant ces divergences de vue, il nous a semblé intéressant d'entreprendre de nouvelles recherches pour tenter de préciser les mécanismes de déshydratation mis en jeu lors du "vieillissement thermique" des gels de silice et de déterminer la nature exacte et les propriétés de leurs groupements superficiels.

Pour cela, nous avons tout d'abord étudié par spectrométrie infrarouge et par voie chimique la *déshydratation thermique* de ces solides. Ce travail a révélé en particulier l'existence de plusieurs catégories de radicaux hydroxyles. Pour obtenir des renseignements complémentaires et caractériser ces divers groupements, nous avons alors soumis les gels à l'action de *différents réactifs : diborane, alcool méthylique, eau*. Toutes ces études ont été effectuées d'une part par *spectrométrie infrarouge* pour déterminer la nature des groupements superficiels qui se forment ou qui disparaissent au cours de chaque traitement et d'autre part à l'aide de *méthodes chimiques* reposant essentiellement sur le dosage des produits consommés et dégagés, pour définir la stoechiométrie des réactions en fonction de la température de déshydratation et permettre ainsi de préciser le rôle des différents groupements dans les phénomènes observés.

Le Plan général de ce travail sera donc le suivant :

- I- Caractéristiques des échantillons étudiés.
- II- Application de la spectrométrie infrarouge à l'étude des gels de silice.
- III- Etude de la déshydratation.
- IV- Etude de l'action du diborane.
- V- Etude de l'action du méthanol.
- VI- Etude de la réhydratation.
- VII- Résumé et conclusions.

CHAPITRE I

CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS ETUDIES

Notre étude a essentiellement porté sur l'Aérosil fabriqué par la firme Dégussa et sur deux gels de la Compagnie de Saint-Gobain que nous désignerons par les lettres M et D'.

L'Aérosil est préparé par combustion du tétra-chlorure de silicium. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche d'une extrême finesse. La courbe granulométrique, telle qu'elle est fournie par le fabricant, est caractérisée par un maximum aigü aux environs de 20 μ .

Les échantillons M et D' sont des gels en grains, translucides, obtenus par action de l'acide sulfurique sur du silicate de sodium. On a retenu, après broyage, la fraction comprise entre les tamis 30 et 32 AFNOR, correspondant à un diamètre de grain voisin de 1 mm.

I - ANALYSE CHIMIQUE

Les éléments que l'on peut raisonnablement attendre comme impuretés dans de tels produits sont *le fer, l'aluminium, le sodium, le potassium, le calcium, le chlore et les ions SO_4^{--}* . Leur dosage a été effectué au laboratoire par B. CHARLES-MESSANGE (1). Les méthodes utilisées sont décrites en Annexe I et les résultats obtenus sont rassemblés dans le *tableau I*.

On constate que l'Aérosil comporte une proportion d'impuretés notablement plus faible que les gels M et D' ; ce qui s'explique

aisément par le fait que ce solide est préparé à partir d'un composé plus facile à purifier que les silicates qui servent à la fabrication des gels M et D'.

Echantillons	Fe_2O_3 %	Al_2O_3 %	Na_2O %	H_2O %	Ca %	SO_4^{--} %	Cl %
Aérosil	0,004	0,04	0,027	0	0,003	-	0,028
Gel M	0,033	0,05	0,678	0	0,08	0,30	-
Gel D'	0,030	0,06	0,84	0,01	0,018	0,80	-

Tableau I

L'existence d'une importante quantité d'ions SO_4^{--} dans les échantillons M et D' est due à l'emploi d'acide sulfurique au cours de la préparation de ces deux gels. On ne peut, pour des raisons analogues, s'étonner que l'Aérosil contienne de petites quantités de chlore.

Il convient de noter que les éléments K, Ca, Al ne sont présents qu'à très faibles concentrations et que le sodium et les ions SO_4^{--} constituent les principales impuretés, tout au moins dans le cas des gels M et D'.

Remarque - Il eut été possible de purifier nos échantillons en procédant à des lavages prolongés à l'eau bidistillée légèrement acide ou basique. Nous avons toutefois jugé préférable de nous en abstenir car un tel traitement ne manque jamais d'altérer le gel (2,3,4). Il ne semble pas d'ailleurs, que les impuretés présentes dans nos échantillons aient pu perturber les résultats de nos études.

II - AIRES SPECIFIQUES

Les aires spécifiques ont été déterminées selon la méthode

de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (B.E.T.) par adsorption d'azote à - 195°C (5). Les isothermes tracées pour l'Aérosil et les gels M et D' sont respectivement du type II, IV, et I de la classification de BRUNAUER (6). Elles conduisent aux valeurs qui figurent dans le *tableau II* pour des températures de dégazage des échantillons comprises entre 200 et 900°C.

θ dégazage (°C)	200	300	400	500	600	700	800	900
Aérosil	185	184	182	181	179	174	169	
Gel M	570	558	536	506	465	425	350	266
Gel D'	705	696	680	657	632	597	504	422

Tableau II - Aires spécifiques (en m²/g).

Les résultats soulignent la diversité des textures : l'Aérosil se classe parmi les gels de silice usuels les moins poreux. Le gel M peut être caractérisé comme un produit de développement superficiel moyen tandis que l'échantillon D' s'apparente aux gels de grande surface spécifique.

On constate d'autre part que la stabilité thermique de l'Aérosil est remarquable puisqu'il faut atteindre des températures nettement supérieures à 800°C pour que ce solide perde 10 % de sa surface initiale.

Les gels M et D' sont au contraire particulièrement sensibles à la chaleur. Leur aire commence à décroître de façon notable dès 200°C. La diminution reste cependant modérée jusqu'aux environs de 500°C. Elle devient ensuite de plus en plus rapide, de sorte que l'on assiste à un effondrement de la texture au-delà de 800°C.

Remarque - On sait que l'on considère généralement que les gels de si-

lice sont constitués par un réseau tridimensionnel de particules de silice grossièrement sphériques réunies entre elles par des ponts siloxanes (Si - O - Si). Connaissant l'aire spécifique A d'un gel et la densité vraie d_v de la silice, il est facile d'évaluer le diamètre moyen D de ses particules élémentaires au moyen de la formule :

$$D = \frac{6}{A \cdot d_v}$$

Les résultats du calcul sont consignés dans le *tableau III* pour différentes températures de déshydratation des échantillons.

Comme il fallait s'y attendre a priori, on constate que les particules sont d'autant plus grosses que la surface spécifique du solide est plus petite et que leur diamètre augmente régulièrement lorsque la température s'élève.

θ Dégazage (°C)	200	500	800
Aérosil	148	150	160
Gel M	47	53	89
Gel D'	38	41	53

Tableau III - Diamètre des particules élémentaires (exprimé en Å).

III - DIAMETRE MOYEN DES PORES

Le diamètre moyen des pores $\bar{D}_p$ est défini comme le diamètre d'un cylindre unique dont le volume serait égal au volume total des pores V_p et dont la surface aurait la même mesure que l'aire B.E.T. A de l'échantillon. Il peut être calculé très simplement par la relation :

$$\bar{D}_p = 4 \frac{V_p}{A}$$

les valeurs de V_p étant déterminées à partir des isothermes d'adsorption de l'azote à - 195°C.

Nous avons constaté, à la suite de nombreux auteurs (7,8,9), que pour nos échantillons, $\bar{D}_p$ est pratiquement indépendant de la tem-

pérature de dégazage. Il prend les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Aérosil} : \bar{D}_p &= 117 \text{ \AA} \\ \text{Gel M} : \bar{D}_p &= 52 \text{ \AA} \\ \text{Gel D'} : \bar{D}_p &= 21 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Ces résultats permettent de ranger l'Aérosil parmi les gels *macroporeux* et le gel D' parmi les *ultramicroporeux*. L'échantillon M, quant à lui, se place à la *limite des gels macroporeux et microporeux*.

Il faut toutefois remarquer que la valeur obtenue pour l'Aérosil ($\bar{D}_p = 117 \text{ \AA}$) ne s'applique probablement pas exactement au diamètre moyen des pores. Il se produit en effet, au cours des expériences d'adsorption, une importante condensation capillaire entre les particules de la poudre lorsque la pression de l'azote s'approche de la tension de vapeur saturante. Dans ces conditions, le nombre de pores accessibles est certainement trop élevé et caractérise non seulement le volume poreux interne mais également, dans une certaine mesure, les espaces libres entre les grains du produit.

IV - REPARTITION DES PORES EN FONCTION DE LEUR RAYON

La répartition des pores en fonction de leur rayon a été effectuée selon la méthode de PIERCE (10).

Les "courbes cumulatives" $\Sigma A_p = f(r_p)$ tracées sur la *figure 1*, donnent la fraction de l'aire spécifique développée par les pores de rayon supérieur à r_p lorsque les échantillons ont été dégazés à 200°C.

Les "courbes différentielles" représentent les résultats de façon plus suggestive : les valeurs de $\frac{A_p}{\Delta r}$ y sont portées en fonction de r_p , A_p étant l'aire des pores dont le rayon est compris entre $(r_p - \frac{\Delta r}{2})$ et $r_p + \frac{\Delta r}{2}$.

On constate que la distribution des pores du gel M est asse

resserrée autour de deux maximums situés à 12,5 et 17 Å. On ne trouve pratiquement pas de capillaires de rayon supérieur à 50 Å ou inférieur à 11 Å.

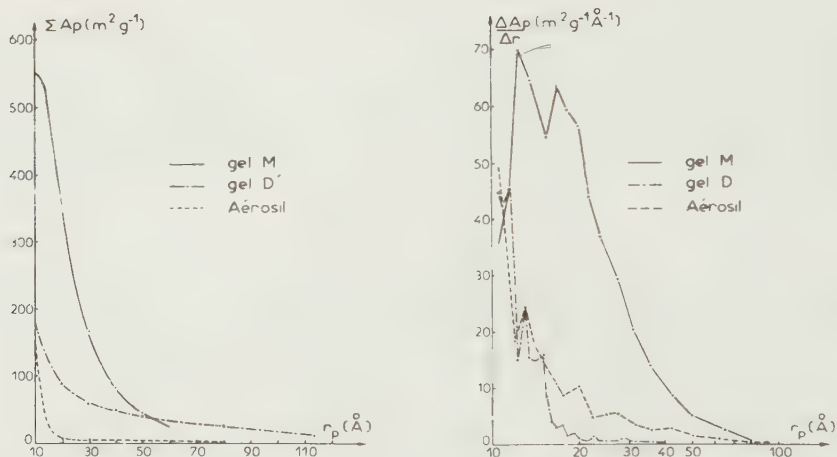


Figure 1 - Répartition de l'aire des pores en fonction de leur rayon : courbes cumulatives et différentielles.

La courbe correspondant au gel D' présente un maximum prononcé pour 11 Å tandis qu'elle indique une absence à peu près complète de pores pour $r > 50$ Å. L'examen de la courbe cumulative montre toutefois que l'aire de la surface développée par les capillaires de diamètre supérieur à 22 Å est beaucoup plus faible que l'aire B.E.T.. Il faut donc admettre la présence d'un grand nombre de pores de diamètre inférieur à 22 Å, dimension en-dessous de laquelle le calcul ne peut plus être poursuivi.

La courbe différentielle caractéristique de l'Aérosil est également marquée par un maximum aigu à 11 Å. On remarque cependant que l'analyse de la distribution des pores conduit pour l'aire totale ΣA_p à une valeur voisine de celle de l'aire B.E.T.. Il apparaît ainsi que la texture poreuse de l'Aérosil ne comporte que très peu de capillaires de diamètre inférieur à 22 Å. On note par contre l'exis-

tence de pores largement ouverts : 10 % de la surface environ correspondent en effet à des capillaires de rayon supérieur à 115 Å.

Nous avons représenté sur la *figure 2* les courbes cumulatives et différentielles qui caractérisent l'échantillon M traité à 200, 500 et 850°C sous vide.

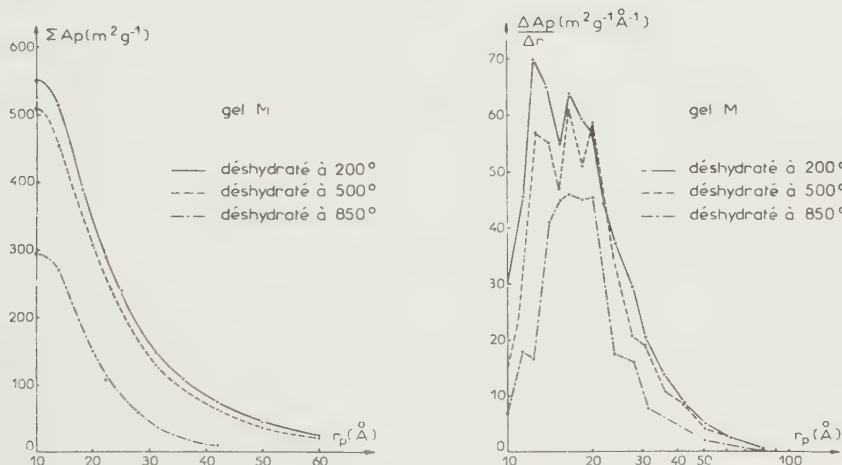


Figure 2 - Gel M : répartition de l'aire des pores en fonction de leur rayon : courbes cumulatives et différentielles.

On peut remarquer et les courbes cumulatives sont particulièrement significatives à cet égard, que le chauffage à 500°C apporte peu de modifications à la structure poreuse du gel. Le traitement à 850°C provoque au contraire la disparition d'une fraction importante des capillaires de rayon inférieur à 17 Å. Il affecte de façon moins notable les pores les plus larges qui subsistent relativement en plus grand nombre. La distribution se resserre de part et d'autre d'un maximum assez large aux environs de 14 Å.

V - CONCLUSION

De l'ensemble des résultats précédents, il ressort en définitive que nos trois gels présentent des *caractéristiques* fort éloi-

gnées les unes des autres. C'est précisément pour cette raison que nous les avons choisis pour notre étude, afin que nos résultats aient un certain caractère de généralité sans qu'il soit nécessaire de multiplier les essais sur un grand nombre d'échantillons.

L'Aérosil est un gel pulvérulent d'une grande pureté, de surface spécifique modeste ($185 \text{ m}^2/\text{g}$) mais doté de pores largement ouverts ($\bar{D}_p = 117 \text{ \AA}$).

Les gels M et D' comportent relativement plus d'impuretés. Il faut néanmoins des méthodes analytiques sensibles pour les mettre en évidence.

L'échantillon M, caractérisé par une aire spécifique moyenne ($570 \text{ m}^2/\text{g}$), se situe à la limite des gels macroporeux et microporeux avec un diamètre moyen de pores de $52 \text{ \AA}$.

L'échantillon D' est un gel ultramicroporeux de grande surface spécifique ($705 \text{ m}^2/\text{g}$) dont le diamètre moyen des pores est égal à $21 \text{ \AA}$.

CHAPITRE II

APPLICATION DE LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE A L'ETUDE DES GELS DE SILICE

On sait l'outil puissant que représente la spectrométrie infrarouge dans les recherches sur les structures moléculaires. Cependant, si la méthode a été largement utilisée pour étudier les gaz, les liquides et même les solides, elle n'a été jusqu'à ces dernières années que très peu appliquée à l'examen des composés de surface. Sans doute faut-il attribuer cet état de fait aux difficultés que rencontraient les expérimentateurs pour réduire les pertes d'énergie lumineuse par diffusion et pour maintenir les surfaces dans un état bien défini tout au long de l'enregistrement des spectres. Ces obstacles ont été progressivement surmontés au cours des dix dernières années de sorte que la spectrométrie infrarouge apparaît aujourd'hui comme un moyen de choix pour aborder l'étude des groupements superficiels des solides à grande surface.

Nous allons examiner brièvement sur quelles bases théoriques elle repose et comment il est possible d'obtenir des renseignements d'ordre structural à partir des spectres infrarouges puis nous exposerons les techniques expérimentales que nous avons utilisées.

I - BASES THEORIQUES ET INTERPRETATION DES SPECTRES

1. MOLECULES LIBRES

L'énergie d'un état moléculaire peut s'écrire sous la forme :

$$E = E_e + E_v + E_r$$

où E_e , E_v et E_r représentent respectivement les énergies électronique, de vibration et de rotation de la molécule. Chacun de ces trois termes dépend de la valeur d'un nombre *quantique* et varie de façon discontinue lorsque la molécule absorbe ou libère de l'énergie. Une

radiation électromagnétique de fréquence ν traversant la substance ne pourra être absorbée que lorsque son énergie $h\nu$ sera exactement égale à la différence entre deux niveaux E : les fréquences absorbées constituent donc un spectre caractéristique de la substance considérée.

Les spectres électroniques, qui correspondent à des variations de E_e , s'étendent dans le domaine visible et dans l'ultraviolet. Les spectres de rotation pure, qui sont liés à des modifications de E_r , ne sont observables que dans l'infrarouge lointain. Seuls les spectres de vibration se situent dans l'infrarouge moyen : ce sont eux qui nous intéressent directement.

Les mouvements de vibration des atomes de la molécule autour de leur position d'équilibre sont généralement très compliqués. Ils peuvent néanmoins toujours être résolus, au moins en première approximation, en une somme de *vibrations normales* d'amplitudes appropriées. L'électrodynamique classique, comme la mécanique quantique, montre que les fréquences de ces vibrations normales peuvent être absorbées ou émises par la molécule : elles sont appelées *fréquences fondamentales*. Cependant, seules les vibrations qui provoquent un changement du moment dipolaire de la molécule sont excitées par les radiations et donnent lieu à un phénomène perceptible par les méthodes d'absorption : on dit généralement qu'elles sont *actives en infrarouge*.

Pour une molécule non linéaire possédant N atomes, il existe $(3N-6)$ modes normaux de vibration, ce qui entraîne, bien que certaines vibrations soient inactives, un nombre de bandes fondamentales considérable dès que la molécule est un peu compliquée. On peut, de plus, observer des bandes de combinaison et des bandes correspondant aux harmoniques des vibrations fondamentales. Le mouvement de rotation de la molécule modifie d'autre part l'aspect des bandes de vibration en leur apportant une structure fine complexe. Enfin, de nombreuses interactions telles que celles de CORIOLIS, de FERMI, les rotations internes etc... sont susceptibles de perturber les phéno-

mènes. Il devient dès lors évident que l'attribution de toutes les bandes d'un spectre infrarouge pose un problème très délicat.

Heureusement, si l'étude de la structure fine est seule capable de fournir des informations précises sur les moments d'inertie, les distances interatomiques et les angles de valence, l'examen qualitatif du spectre suffit très souvent à déterminer la forme de la molécule, c'est-à-dire l'arrangement des atomes les uns par rapport aux autres.

L'aspect général du spectre apporte tout d'abord des renseignements sur les *propriétés de symétrie* de la molécule. La position des bandes permet ensuite d'identifier différents *motifs structuraux*. En effet, bien que les mouvements de vibration mettent en cause la molécule toute entière, on peut considérer en première approximation que des groupes d'atomes définis présentent des bandes d'absorption dans la même région du spectre quelle que soit la molécule à laquelle ils appartiennent. On a ainsi pu dresser des tableaux donnant les *fréquences caractéristiques* d'un grand nombre de groupements organiques et minéraux. Ces fréquences caractéristiques permettent de choisir rapidement les groupements structuraux possibles pour une molécule compliquée. On peut alors, en complétant ces données par des considérations de symétrie, obtenir une image de l'édifice moléculaire.

2. GROUPEMENTS DE SURFACE

Ces groupements diffèrent essentiellement de ceux des molécules libres en ce sens qu'ils sont fixés sur une surface solide : le mouvement de rotation libre leur est donc interdit. *Il en résulte que le spectre de rotation pure est absent et que les bandes de vibration ne comportent pas de structure fine.* Le spectre ne devrait, par conséquent, présenter que les bandes de vibration pure correspondant aux fréquences caractéristiques des groupements considérés.

En réalité, les fréquences sont souvent modifiées par les vibrations du solide au voisinage du point d'ancrage du groupement.

Cette perturbation, généralement faible, peut devenir très importante si deux des fréquences attendues pour le solide et le groupement sont très voisines l'une de l'autre. Un couplage se produit alors entre les deux mouvements qui provoque l'apparition de nouvelles bandes d'absorption ainsi qu'un déplacement de celles qui étaient prévues.

Par ailleurs, la symétrie des groupements et partant leur moment dipolaire, peut être modifiée par les forces d'attraction que le solide exerce sur les atomes superficiels : des modes de vibration qui normalement n'interviennent qu'en spectrométrie RAMAN deviennent actifs en infrarouge et des bandes théoriquement interdites apparaissent sur le spectre.

Enfin, les interactions des groupements superficiels entre eux se traduisent généralement par un abaissement des fréquences d'absorption et un élargissement des bandes. Le glissement des fréquences peut atteindre plusieurs centaines de cm^{-1} lorsque des liaisons hydrogène se développent. Les bandes sont alors extrêmement larges et diffuses et leurs maximums très difficiles à apprécier.

L'ensemble de ces perturbations complique singulièrement les spectres des groupements superficiels et des produits chimisorbés et rend aléatoire leur interprétation directe. La mise en oeuvre des fréquences caractéristiques permet de dégrossir le problème. *Elle ne peut toutefois fournir que des indications qu'il convient de confirmer et de compléter par d'autres informations.* L'examen de l'évolution du spectre lorsque l'on soumet l'échantillon à différents traitements thermiques ou à l'action de réactifs appropriés, apporte toujours de précieux renseignements. D'autres méthodes s'avèrent par ailleurs très utiles. C'est ainsi qu'on peut le plus souvent exclure ou confirmer par une étude chimique les motifs structuraux que la spectrométrie infrarouge permet de considérer comme possibles.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1. PREPARATION DES ECHANTILLONS

L'une des difficultés essentielles de l'examen spectroscopique des gels de silice provient, comme pour la plupart des solides, de leur faible transparence au rayonnement infrarouge. Il est donc nécessaire que la longueur du parcours des radiations dans la substance absorbante soit aussi réduite que possible.

Il est par ailleurs indispensable que la surface du gel reste accessible aux réactifs que l'on peut être amené à utiliser.

Il convient enfin que les phénomènes de diffusion demeurent peu importants car ils entraînent une déformation des bandes d'absorption [effet CHRISTIANSEN (11)], un déplacement de leur maximum et une diminution de l'intensité transmise dans la région des faibles longueurs d'onde.

Ces impératifs nous ont conduit à mettre nos échantillons sous forme de fines pastilles par compression de poudre de gel de silice en l'absence de toute autre substance selon la méthode qui a été proposée par EISCHEMS (12).

L'expérience nous a montré que les pastilles doivent dans la plupart des cas avoir une épaisseur inférieure à 2/10 mm, pour être suffisamment transparentes au rayonnement.

Nous avons également noté que les pertes d'énergie par diffusion augmentent avec la grosseur des particules. Ce résultat est en accord avec les conclusions de nombreux travaux consacrés à l'étude de ces phénomènes (11, 13, 14). Il résulte de nos observations que l'on doit en général choisir une *poudre de granulométrie inférieure à 3 ou 4 μ* pour obtenir des spectres satisfaisants. Il semble cependant que la nature du gel ne soit pas sans influence : en effet, l'utilisation directe du gel Aérosil, dont la courbe de distribution des diamètres de particule présente pourtant un maximum aigü pour la

valeur de 20 μ , donne néanmoins d'excellents résultats.

Nous avons par ailleurs constaté que la solidité de l'échantillon dépend considérablement de la pression qui est exercée lors du frittage. Des pressions trop faibles conduisent à des disques friables par suite du manque de cohésion des particules entre elles. Par contre, des pressions trop élevées créent des tensions internes importantes qui donnent lieu à la formation de craquelures et de fissures dans la pellicule frittée. Il ressort des essais systématiques que nous avons effectués que la *valeur optimum est voisine de 500 kg/cm²*.

Il est apparu d'autre part qu'il n'est pas utile de soumettre longtemps l'échantillon à cette pression : une *durée de l'ordre de 30 secondes* est largement suffisante. Il est, par contre, intéressant de procéder à l'opération sous un *vide partiel*. Cette condition, qui est nécessaire pour éviter l'inclusion d'air lorsqu'il s'agit de produits non poreux, n'est pas indispensable dans le cas des gels de silice. Nous avons pourtant remarqué que l'on parvient plus facilement au résultat en opérant sous le vide de la trompe à eau ou de la pompe à palettes.

En définitive, la préparation de l'échantillon consiste d'abord à obtenir à partir du gel à étudier une poudre de granulométrie inférieure à 4 μ puis à comprimer cette dernière sous vide partiel, à la température ordinaire et sous une pression de 500 kg/cm².

a - Obtention de la poudre

La poudre est obtenue en broyant le solide dans un mortier. L'emploi d'un mortier à main présente l'inconvénient, outre le caractère fastidieux de l'opération, de conduire à des résultats non reproductibles puisque la vitesse de rotation du pilon et la force exercée ne peuvent être maintenues constantes.

Nous avons utilisé un broyeur mécanique en Agate Paris-

Labo modèle Pulvérisette 2 et avons adopté pour tous les échantillons les conditions opératoires suivantes :

- prise d'essai : 5 g,
- granulométrie de départ : 1-1,6 mm,
- force sur le pilon : 2 kg,
- durée du broyage : 6 heures.

Dans ces conditions, les résultats dépendent peu de la nature du gel : on obtient dans tous les cas, après élutriation, environ 1,5 g de produit de granulométrie inférieure à 4 μ .

b - Séparation granulométrique

La poudre, à la sortie du broyeur, présente une distribution granulométrique largement étalée au-delà de 4 μ . Pour éliminer les particules dont le diamètre est supérieur à cette valeur, nous avons d'abord fait appel à l'élutriateur-centrifugateur BAHCO (voir annexe II).

L'appareil est d'un emploi facile ; malheureusement, le frottement des particules provoque une érosion de l'alliage d'aluminium des parois et apporte des impuretés dans le produit. La poudre a d'autre part tendance à s'agglomérer pendant le long trajet qu'elle doit accomplir à l'intérieur de l'appareil, de sorte qu'une fraction très importante des particules de diamètre inférieur de 4 μ se trouve éliminée, ce qui diminue considérablement le rendement de l'opération.

Pour ces raisons, nous avons rapidement abandonné le centrifugateur BAHCO et avons adopté l'élutriateur WALTHER. Cet appareil ne présente aucun des inconvénients précédents et nous a donné entière satisfaction. Sa description et le principe de son fonctionnement sont fournis en annexe II.

c - Frittage

On opère en soumettant la poudre ainsi obtenue à une pression de 500 kg/cm^2 à la température ordinaire et sous un vide partiel.

Pour être d'un emploi commode, la méthode de pressage doit permettre une extraction aisée de la pastille sans risque de bris. Les moules du commerce mis au point par SCHIEDT (15) et par FRANCK (16) répondent assez bien à ces conditions. Ces deux modèles sont néanmoins complexes et onéreux. Il nous a semblé qu'une presse satisfaisant aux mêmes exigences mais de construction plus simple soit mieux appropriée à nos besoins. L'appareil que nous avons élaboré est représenté sur la figure 3.

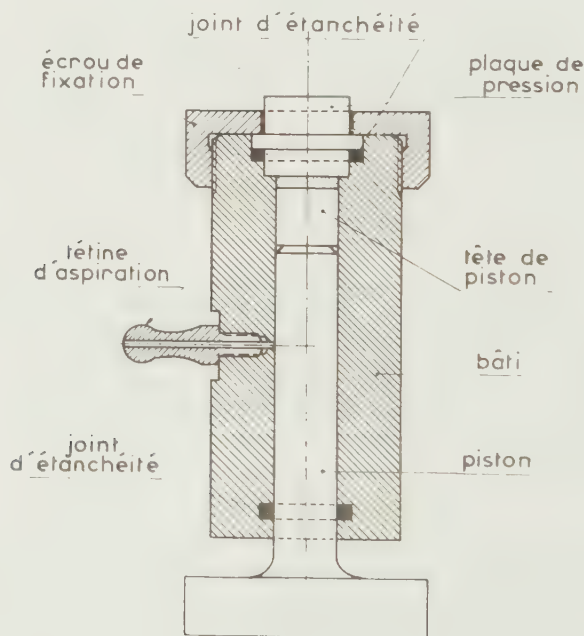


Fig. 3. - moule de pastillage.

Il est essentiellement constitué par un piston en deux parties coulissant dans un cylindre de diamètre 15 mm et prenant appui sur une plaque de pression maintenue sur le bâti au moyen d'un écrou de fixation. Deux joints toriques permettent de maintenir un vide relatif dans l'enceinte lorsqu'on relie la tétine d'aspiration à une pompe à palettes.

La pièce est exécutée en acier "Torpille" de la Cie des Forges de la Loire, trempé à l'huile à 900°C. Avec ce matériau, la pression maximum qui peut être exercée sur l'échantillon est de l'ordre de 2 tonnes/cm².

Avant l'utilisation, le moule est complètement démonté et soigneusement nettoyé. Pour le remontage, on engage tout d'abord le piston dans le cylindre : l'opération peut s'effectuer sans que le joint inférieur ne soit endommagé grâce au chanfrein qui termine l'extrémité de la tige. On introduit ensuite la tête de piston par la partie supérieure du moule en disposant vers le haut la face parfaitement plane et polie.

On place alors dans l'appareil, au moyen d'un entonnoir à poudre, 15 à 20 mg de produit que l'on répartit aussi régulièrement que possible, puis on pose la plaque de pression et on serre l'écrou de fixation.

Le moule est ensuite disposé sur le plateau d'une presse hydraulique. On fait le vide dans l'enceinte de compression à l'aide d'une pompe à palettes pendant environ 5 minutes et on lève hydrauliquement le plateau de la presse. Lorsque la pression de 500 kg/cm² a été appliquée pendant quelques secondes, on abaisse le plateau, on débranche la pompe à vide et on dévisse l'écrou de fixation de quelques tours de façon que sa partie supérieure dépasse de 1 cm environ le niveau supérieur de la plaque de pression. On lève alors lentement le piston de quelques millimètres à l'aide de la presse hydraulique : cette opération permet de dégager l'échantillon très délicatement et sans à-coup. Il suffit ensuite de dévisser complètement l'écrou de fixation et d'enlever la plaque de pression pour récupérer la pastille.

Le mode opératoire précédent, *scrupuleusement suivi*, conduit à de très bons résultats. Rappelons cependant qu'il n'est pas nécessaire, dans le cas des gels de silice, de faire le vide dans l'appareil : il faut avoir soin, alors, de faire remonter le piston très lentement pour éviter que l'air chassé de l'enceinte n'entraîne des particules de gel et ne rende la pastille hétérogène.

Remarque - Pour que les résultats obtenus par spectrométrie infrarouge aient un caractère de généralité et puissent être valablement comparés à ceux que fournissent les autres méthodes, il est indispensable que le solide qui constitue la pastille soit bien identique au produit initial, c'est-à-dire, que ni le broyage ni le frittage n'af-

fectent les propriétés du gel.

Un calcul très simple (voir annexe III) montre que l'aire de la surface créée au cours du broyage est négligeable par rapport à l'aire de la surface totale de l'échantillon. Il en résulte que les sites actifs qui prennent naissance lors de la rupture des grains et dont les propriétés diffèrent probablement de celles des groupements de la surface d'origine, ne pourront pas perturber les mesures.

On pouvait cependant craindre que la chaleur dégagée localement au cours du broyage ou que la pression exercée lors du frittage ne modifient l'état du gel. Nous avons vérifié qu'il n'en est rien en comparant d'une part les aires spécifiques, d'autre part les courbes de déshydratation des solides initiaux et des produits pastillés (voir annexe III). Cette conclusion sera d'ailleurs confirmée dans la suite de ce travail.

1. CELLULES D'ABSORPTION

Une condition essentielle de l'étude des propriétés superficielles d'un solide est que l'état de sa surface soit parfaitement défini. Il est donc indispensable que l'échantillon dont on enregistre le spectre ait *préalablement subi un dégazage sous vide poussé dans des conditions de température bien précises et que la nature et la pression de l'atmosphère gazeuse qui l'entourne soient rigoureusement contrôlées.*

Nous avons ainsi été amenés à construire des cellules d'absorption qui satisfassent aux impératifs suivants :

- être étanches au vide,
- comporter un four tel que l'échantillon puisse être chauffé sous vide ou en présence d'un réactif,
- être démontables pour permettre le remplacement de la pastille,
- ne présenter, à l'intérieur, aucune substance susceptible de contaminer l'échantillon ou de provoquer des réactions parasites au cours du chauffage ou lors de l'action des réactifs chimiques,
- posséder une bonne transparence au rayonnement infrarouge et avoir des dimensions suffisamment restreintes pour pouvoir être placées dans l'espace-échantillon du spectrographe.

Ces considérations nous ont conduit à élaborer les deux types de cellules suivants :

a- Modèle A

Ce modèle, qui est schématiquement représenté sur la fig. 4, dérive de celui qui a été décrit par COURTOIS et TEICHNER (17).

Il est essentiellement constitué par un rodage n° 6 graissé à la préparation Apiézon N.

La partie mâle comporte un tube cylindrique en verre pyrex de diamètre 20 mm soudé, comme le montre la figure, par l'une de ses extrémités à la paroi intérieure du rodage. Ce tube est entouré d'une feuille d'amiante sur laquelle se trouve bobiné un fil de Nichrome de résistance 20 Ω /m. Les deux extrémités de l'enroulement sont fixées à l'aide d'ergots en verre soudés sur la paroi et les fils d'alimentation sont isolés par une gaine très fine. La résistance totale du four est de 25 ohms environ.

Le rôle de la feuille d'amiante est double : elle permet d'abord de maintenir les spires en place, elle empêche ensuite le contact direct de l'enroulement avec le verre pyrex du tube. Sans cette précaution, la formation à haute température de silicate de nickel entraînerait une détérioration très rapide du filament chauffant.

A l'intérieur du cylindre formant four est soudé un tube en pyrex de section légèrement inférieure dont l'extrémité arrive au milieu de la zone chauffée et constitue le siège sur lequel la pastille-échantillon vient prendre appui. Un anneau mobile en pyrex peut coulisser à frottement doux dans la partie terminale du four et sert à maintenir l'échantillon appliqué verticalement contre son support.

La partie femelle du rodage comporte un water-jacket de refroidissement et une tubulure qui permet de mettre la cellule en communication avec l'appareil à vide et la rampe à gaz.

La température du four est contrôlée par un couple thermo-électrique chromel-alumel. Les fils du thermocouple pénètrent dans la cellule par l'intermédiaire de deux baguettes de tungstène soudées au verre pyrex de façon parfaitement étanche. A l'intérieur de l'enceinte, les deux conducteurs, de diamètre 2/10 mm, sont isolés par une gaine de silice de diamètre extérieur 1 mm. Ils sont soudés aux baguettes de tungstène par une brasure à l'argent. Lors des expériences, la soudure chaude du thermocouple est placée dans l'espace annulaire compris entre le tube formant support d'échantillon et la paroi du four.

Chaque extrémité de la cellule est fermée par une fenêtre de chlorure de sodium de 50 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur, soudée à l'aide de la cire "W.E. Wax n°6" (Edwards High Vacuum Ltd). Le mode opératoire préconisé par COURTOIS et TEICHNER pour procéder à la fixation de ces fenêtres nous a donné entière satisfaction. La cire, réduite en poudre, est répartie sur le pourtour de la fenêtre que l'on place ensuite dans une étuve dont la température est lentement élevée jusqu'à 120°C. Après refroidissement, le produit forme un anneau parfaitement adhérent. Le corps de la cellule est alors posé verticalement sur la fenêtre de façon que la surface de verre vienne s'appliquer exactement sur l'anneau de cire. On porte à nouveau à 120°C pour que la cire fonde et réalise la soudure entre le verre et le chlorure de sodium. Après retour à la température ordinaire, le joint est résistant et homogène. Au cours de ces opérations, les variations de température doivent être très lentes afin que soient évités les chocs thermiques auxquels le chlorure de sodium est particulièrement sensible.

Ce modèle de cellule permet de chauffer l'échantillon sous un vide de 10^{-5} mm de mercure à des températures allant jusqu'à 500°C.

Il permet, contrairement au modèle décrit par COURTOIS et TEICHNER, de soumettre le produit à l'action de réactifs gazeux à chaud. Il est ainsi possible, à l'aide de ce dispositif, de suivre l'évolution du spectre au cours des divers traitements que l'on peut faire subir à l'échantillon.

La température est limitée par la mauvaise résistance du verre pyrex à la chaleur et par l'échauffement de la partie rodée de la cellule. Nous avons en effet constaté une nette tendance à la fusion de la graisse du rodage dès que la température s'élève au-dessus de 500 °C : il en résulte un défaut d'étanchéité du dispositif et un grippage du rodage qui rend la cellule impropre à toute utilisation ultérieure. Cette dernière observation donne à penser que la construction d'une cellule de ce type en silice n'apporterait pas d'avantages substantiels en ce qui concerne l'obtention de températures élevées.

Par ailleurs, le refroidissement des fenêtres de chlorure de sodium et de leurs joints de fixation, que l'on obtient très facilement jusqu'à 500 °C en dirigeant le souffle d'un simple sèche-

cheveux sur les extrêmités de la cellule, pose de délicats problèmes au-delà de cette température.

Enfin, la circulation d'eau dans le water-jacket crée d'importants gradients de température qui risquent de provoquer la rupture de la cellule. C'est là un objet de préoccupation constante pour l'expérimentateur, étant donné la sensibilité à l'eau d'appareils aussi onéreux que les spectromètres infrarouge .

Nous avons ainsi été amenés, tout en utilisant ce type de cellule, à en élaborer un autre modèle ne comportant pas de système de refroidissement par eau et susceptible de supporter des températures largement supérieures à 500°C .

b_ Modèle B

Le modèle B est schématiquement représenté sur la figure 4.

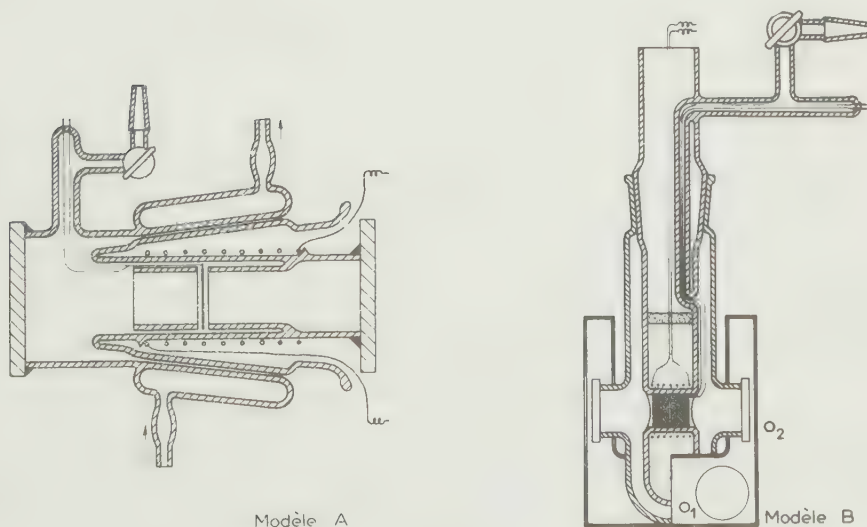


Fig. 4 - Cellules d'absorption.

L'enveloppe extérieure, haute 26 cm, est constituée par un tube en verre pyrex de diamètre 70 mm fermé à sa base et terminé à sa partie supérieure par un rodage femelle n° 9. Deux tubes de verre de diamètre 45 mm et de longueur 20 mm sont soudés, selon le même axe horizontal, de chaque côté du cylindre vertical. Sur chacune de leurs extrémités, soigneusement rectifiée et rodée, est soudée à l'aide de la cire "W.E. Wax n° 6" une fenêtre de chlorure de sodium de 50 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur.

L'enveloppe intérieure est faite d'un tube cylindrique de silice de diamètre 42 mm fermé à sa base et comportant un rodage mâle n° 9 dans sa partie moyenne. Un tube de silice de diamètre 20 mm est soudé horizontalement, par ses deux extrémités, à la paroi verticale : son axe se trouve confondu avec celui des fenêtres lorsque la cellule est fermée. Un fil de Kanthal de résistance 10 Ω /m est enroulé sur ce cylindre et maintenu en place par une gaine de ciment (Firmocement HT). Les fils d'aménée de courant, en cuivre, remontent dans le tube central. La résistance totale du four est de 12 ohms environ. Deux anneaux de silice peuvent glisser à frottement doux à l'intérieur du four : ils servent à maintenir entre eux, dans une position verticale, la pastille-échantillon. L'enceinte de la cellule est reliée à l'appareil à vide et à la rampe à gaz par un tube en silice qui traverse le cylindre central au-dessus du rodage pour diminuer les risques de rupture au niveau de la soudure inférieure au cours des manipulations.

La température de l'échantillon est mesurée par un thermocouple Chromel-Alumel dont la soudure chaude est placée au voisinage de la pastille dans l'espace annulaire compris entre l'un des anneaux-supports et la paroi du four et dont les fils de diamètre 2/10 mm, gainés de silice, traversent la paroi de la tubulure de sortie au moyen d'une soudure verre-tungstène.

Pour obtenir des températures très élevées, il est nécessaire de calorifuger le four. Il suffit de remplir, jusqu'à mi-hauteur environ, l'enveloppe intérieure de la cellule, d'une matière réfractaire telle que de la poussière d'amiante suffisamment comprimée. La remontée des gaz chauds est ainsi considérablement réduite. On a de plus

intérêt, pour éviter tout échauffement du rodage et le grippage qui en résulterait, à produire une aspiration dans le tube central, au-dessous du niveau du rodage : de cette façon, un courant d'air frais lèche intérieurement la paroi rodée. Un bouchon confectionné avec de la ficelle d'amiante et placé sur le calorifugeage empêche que la poussière d'amiante ne soit entraînée.

Il est indispensable, par ailleurs, de refroidir les fenêtres en chlorure de sodium et surtout le joint qui en assure la fixation puisque la cire "W.E. Wax n° 6" ne peut supporter sans fluer une température supérieure à 100°C. Nous sommes parvenus à de très bons résultats en utilisant un dispositif en tôle soudée comprenant deux compartiments qui s'emboîtent, comme l'indique la figure, sur chaque fenêtre et qui sont assemblés verticalement par deux glissières

triangulaires. L'air pulsé par une soufflerie d'une puissance de 1CV est introduit dans chaque chambre par les orifices O1 de 4 cm de diamètre et ressort au niveau des fenêtres par les deux ouvertures circulaires O2.

Equipée de son dispositif de refroidissement et ainsi calorifugée, la cellule permet de chauffer les échantillons sous un vide de 10^{-5} mm de mercure jusqu'à des températures de l'ordre de 850-900°C.

Il est en outre possible d'effectuer des études à basse température. Il suffit, pour cela, d'introduire dans la partie centrale de la cellule un liquide réfrigérant judicieusement choisi. On pourra, par exemple, opérer commodément à 0°C en remplissant la cavité avec un mélange eau-glace ou à -195°C en employant de l'azote liquide.

Pour éviter les condensations d'eau sur les parois extérieures de la cellule et tout spécialement sur les fenêtres en chlorure de sodium très hygroscopique, on alimente alors en air chaud le dispositif de soufflerie utilisé lors des essais à haute température : l'air pulsé est porté à 60°C par une résistance chauffante disposée dans la canalisation d'alimentation.

Pour de telles expériences, il est préférable d'employer la cellule dépourvue de calorifugeage. Si ce dernier a été nécessaire pour un traitement antérieur de l'échantillon, pour son dégazage par exemple, on peut l'évacuer en cours d'essai et sans déplacer la cellule, à l'aide d'un jet d'air comprimé ou mieux avec un aspirateur.

Remarque - Dans nos essais, la régulation de la température de la cellule est assurée par un appareil galvanométrique ELNICK-BERTIN.

Un dispositif de décalage d'origine permet de couvrir le domaine 0-45 mv. par bonds de 4 mv., la totalité de l'échelle de mesure correspondant à une différence de potentiel de 5 mv.

Pour réduire les variations de la température autour de la valeur de consigne, on ne fait agir le régulateur que sur une fraction, aussi faible que possible, de l'intensité du courant de chauffage en introduisant judicieusement des résistances dans le montage électrique et en ajustant pour chaque température la tension d'alimentation du système.

On améliore en outre la qualité de la régulation en adjoignant au dispositif un "asservissement compensé électronique" ELNICK type RF4 destiné à corriger le fonctionnement du régulateur pour tenir compte de la faible inertie thermique du four.

De cette façon, la température de la pastille-échantillon peut être maintenue constante à moins de $0,5^{\circ}\text{C}$ près.

3. SPECTROGRAPHE

Nous avons couramment utilisé un *spectrophotomètre BEKMAN IR7*. C'est un appareil à double faisceau dont le système dispersif est constitué par un *ensemble prisme-réseau*.

Equippé d'un prisme en chlorure de sodium et d'un réseau à 75 traits, il permet d'explorer la région spectrale s'étendant de 4000 à 600 cm^{-1} , c'est-à-dire de $2,5$ à $15\text{ }\mu$. Le spectre obtenu est divisé en quatre domaines $600-1150\text{ cm}^{-1}$, $1100-2050\text{ cm}^{-1}$, $2000-3000\text{ cm}^{-1}$, $2800-4000\text{ cm}^{-1}$ qui correspondent au fonctionnement du réseau dans les ordres 1, 2, 3, 4, les changements d'ordre s'effectuant automatiquement au cours de l'enregistrement.

Le dispositif fournit directement la valeur du rapport I/I_r en fonction du nombre d'onde des radiations, I et I_r représentant respectivement les intensités transmises par les faisceaux mesure et référence.

Les deux faisceaux étant énergétiquement, géométriquement et optiquement semblables en l'absence d'échantillon, toute variation d'énergie qui ne résulte pas de la substance étudiée elle-même ne peut modifier la valeur du rapport I/I_r . Malheureusement, toute variation simultanée de l'énergie dans les deux faisceaux, qu'elle provienne des deux échantillons mesure et référence, ou de la loi d'émission du filament en fonction des fréquences, ou d'absorptions dues à la vapeur d'eau et au gaz carbonique atmosphériques, diminue la sensibilité du spectromètre. On a donc avantage à travailler à énergie constante. Pour cela, un dispositif fait varier l'ouverture des fentes d'entrée et de sortie selon une loi en fonction des fréquences telle que l'énergie utilisable soit indépendante de la loi d'émission du filament et conserve, pour toutes les radiations, une valeur fixée par l'opérateur. Par ailleurs, pour réduire les perturbations dues à la vapeur d'eau et au gaz carbonique atmosphériques,

ques, l'enceinte du spectrographe est alimentée en permanence en air sec appauvri en gaz carbonique. L'appareil générateur fonctionne en pulsant de l'air à travers deux colonnes garnies d'alumine qui sont alternativement et automatiquement réactivées à chaud. Un dispositif spécial appelé TAC (Tracking Accuracy Control) ouvre automatiquement les fentes pour rétablir un niveau constant d'énergie dans le faisceau référence lorsqu'il y a absorption simultanée dans les deux faisceaux.

L'appareil IR₇ comporte huit vitesses de déroulement des longueurs d'onde comprises entre 0,8 cm⁻¹/mn et 200 cm⁻¹/mn. Un dispositif d'expansion d'échelle des transmissions permet d'agrandir dans le rapport désiré toute partie du spectre, pourvu qu'elle recouvre au moins 1 % de l'échelle. Il est enfin possible de faire varier l'échelle des fréquences depuis 5 cm⁻¹/inch jusqu'à 500 cm⁻¹/inch.

Quatre caractéristiques fondamentales sont responsables de la qualité d'un spectre : ce sont la résolution spectrale, la reproductibilité, la vitesse d'enregistrement et la précision. Malheureusement, ces quatre paramètres ne sont pas indépendants. Il en résulte que l'on doit toujours choisir, en fonction du problème posé et du but poursuivi, s'il convient de sacrifier certaines qualités au profit d'autres ou au contraire s'il est préférable d'adopter une solution de compromis.

Dans notre cas particulier, on peut aisément se contenter d'une *résolution médiocre* puisque, comme nous l'avons souligné précédemment, les bandes d'absorption des groupements superficiels sont toujours suffisamment larges pour que le pouvoir résolutif de l'appareil ne soit pas mis en défaut. Il est donc permis d'ouvrir les fentes pour atteindre un niveau d'énergie convenable en dépit de l'opacité relative des échantillons de gel de silice.

Nous avons généralement opéré avec un programme de fente correspondant à une largeur de 0,85 cm à 3 800 cm⁻¹.

Les autres paramètres d'enregistrement, bien que variant d'un échantillon à l'autre en fonction de l'épaisseur de la pastille et de la nature du gel, ont cependant toujours été gardés, sauf dans des conditions expérimentales exceptionnelles, des valeurs voisines de celles-ci :

taux d'amplification (gain) : 30 %
temps de réponse (période) : 8 s
vitesse d'enregistrement : 40 cm⁻¹/mn.

Pour éviter l'effondrement de la sensibilité de l'appareil dans les régions du spectre qui correspondent à l'existence de très fortes absorptions dans les deux faisceaux, nous avons le plus souvent employé comme référence une cellule dépourvue d'échantillon. Dans les quelques cas particuliers où la comparaison directe avec un autre échantillon paraissait indispensable, nous avons systématiquement eu recours au dispositif TAC.

Enfin, nous avons utilisé l'expansion des échelles des transmissions et des fréquences chaque fois qu'il a paru nécessaire d'agrandir le graphique pour faire apparaître des détails.

CHAPITRE III

ETUDE DE LA DESHYDRATATION

I - INTRODUCTION

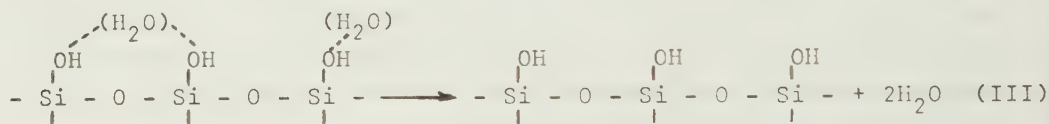
Lorsqu'on chauffe un gel de silice on note, parallèlement à l'évolution de sa texture poreuse, un dégagement d'eau qui se poursuit de *façon continue*, depuis la température ordinaire jusqu'à 1150° C environ. Jusqu'à ces toutes dernières années, le phénomène paraissait résulter exclusivement d'un processus de déshydratation à la surface du gel. A ce titre, il constituait le moyen le plus direct pour aborder l'étude de la nature des groupements superficiels de ces corps. Il a suscité, de ce fait, de très nombreux travaux qui ont apporté une masse importante d'informations sans toutefois parvenir à élucider complètement les mécanismes mis en jeu.

S'il est généralement admis que le dégagement que l'on observe jusqu'à 150-200° C est dû à la désorption de l'eau physiquement adsorbée, les avis diffèrent en ce qui concerne le départ d'eau qui a lieu à plus haute température.

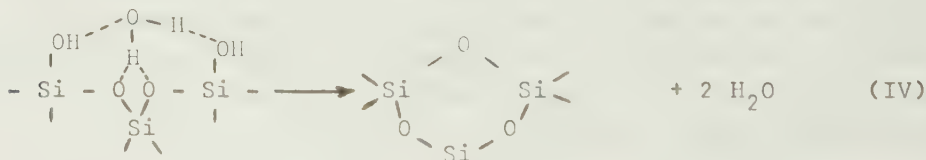
La plupart des auteurs considèrent, comme DE BOER et ses collaborateurs (18), qu'à 150-200° C, il ne subsiste à la surface des gels que des groupements - $\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{Si}}} - \text{O} - \overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{Si}}} -$ à l'exclusion de toute eau moléculaire. La déshydratation qui s'opère à plus haute température résulterait alors de la *condensation des hydroxyles* avec formation de ponts siloxanes, cette condensation pouvant s'effectuer entre deux groupements situés soit sur une même particule (schéma I), soit sur deux particules voisines (schéma II).



IMELIK et ses collaborateurs, s'appuyant essentiellement sur les résultats de leurs expériences d'hydrolyse du diborane par les gels de silice (19,20,21) estiment, au contraire, qu'à 200° C la surface est *recouverte de molécules d'eau*, fixées sur les groupements silanols sous-jacents par des liaisons hydrogène "renforcées". Selon ces auteurs, c'est le départ de ces molécules qui serait principalement responsable du phénomène de déshydratation jusqu'à 500-600°C (schéma III), le processus par condensation des hydroxyles selon les schémas I et II n'intervenant qu'au delà de ces températures.



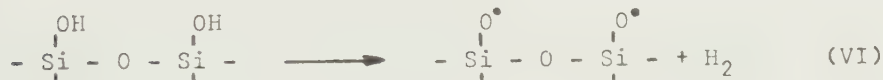
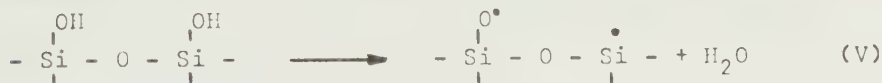
STÖBER (22) est également amené à supposer l'existence d'eau moléculaire jusqu'à des températures voisines de 800° C pour faire coïncider les valeurs de la densité hydroxylique superficielle qu'il trouve expérimentalement avec celles de 7,32 μ mole/m² qu'il obtient par des considérations cristallographiques. Il admet que chaque molécule d'eau est liée à deux hydroxyles par des ponts-hydrogène et que la décomposition thermique de tels groupements s'effectue *en une seule étape* avec libération de deux molécules d'eau (schéma IV).



STÖBER note de plus un faible dégagement d'hydrogène pour des

températures voisines de 500° C alors que YOUNG (23) trouve que les produits de désorption ne contiennent que de l'eau lorsqu'il opère avec des gels de silice exempts d'impuretés.

KISELEV (24) pense de son côté qu'au cours du traitement thermique d'un gel, il pourrait y avoir formation de valences libres et dégagement d'eau et d'hydrogène selon les schémas (V) et (VI) :



WEYL (25) enfin, considérant que deux tétraèdres de silice ne peuvent avoir une arête commune, remarque que la condensation des hydroxyles voisins ne peut conduire aux groupements qui figurent dans les schémas (I) et (IV). Il suppose alors que sous l'action de la chaleur, il y a dégagement de protons et d'ions $(\text{H}_3\text{O})^+$ et formation de groupements Si - O à la surface. L'hypothèse semble toutefois devoir être écartée à la suite des travaux de BONDARENKO (26) : cet auteur utilisant la technique de la spectrométrie de masse n'est en effet jamais parvenu à mettre en évidence la production de protons ou d'ions $(\text{H}_3\text{O})^+$ lors du chauffage d'un gel de silice.

Une acquisition très importante de ces dernières années concerne la localisation de certains groupements hydroxyles *au sein même de la masse* du gel de silice et leur intervention dans le mécanisme du vieillissement thermique. Il est apparu en effet que la déshydratation n'était pas uniquement due à un processus de surface mais semblait correspondre également à l'élimination de radicaux OH situés à l'intérieur des particules élémentaires du gel.

La présence de tels groupements "internes" avait été suggérée dès 1953 par SHAPIRO et WEISS (27) qui notaient qu'une fraction notable de l' "eau chimisorbée" sur les gels échappait à l'action du diborane. L'hypothèse a été reprise plus récemment par YOUNG (23) pour interpréter ses données spectrales et par FRIPIAT et UYTTERHOEVEN (28) à la suite de leurs expériences à l'aide de $\text{CH}_3 \text{MgI}$ et CH_3Li . Ni le

rôle de ces hydroxyles dans la structure du gel, ni le mécanisme de leur élimination sous l'action de la chaleur ne sont cependant connus à ce jour.

Comme le montre la diversité des théories et des résultats, le problème de la déshydratation des gels est encore très loin d'être résolu. L'objet de notre travail était précisément de tenter de définir la *nature exacte des groupements hydroxyles* et de déterminer leur *comportement en fonction de la température*.

Pour cela, il était tout d'abord nécessaire de connaître avec précision le nombre total des hydroxyles présents sur l'unité de masse de l'échantillon. Nous en avons effectué l'évaluation en mesurant les quantités d'eau que libère le gel à mesure que l'on élève sa température. Nous avons ensuite procédé à une étude de la déshydratation par spectrométrie infrarouge pour tenter de caractériser les diverses catégories de groupements éventuellement présents.

II - EVALUATION DU NOMBRE TOTAL DES GROUPEMENTS HYDROXYLES

Sans préjuger en rien de la façon dont les hydroxyles sont liés au solide, on peut toujours considérer que chaque molécule d'eau dégagée au cours du traitement thermique correspond à l'élimination de deux radicaux hydroxyles préalablement fixés sur le gel. Il est donc possible d'atteindre le nombre total $N(\text{OH}, \theta)$ d'hydroxyles superficiels ou internes présents sur 1g de gel à la température θ , qu'ils appartiennent à des radicaux silanols ou à des molécules d'eau, en mesurant la quantité d'eau qui est libérée lorsqu'on chauffe l'échantillon depuis la température θ jusqu'à 1150° C environ.

Nous avons effectué ces mesures en utilisant deux méthodes différentes : la thermogravimétrie à la pression atmosphérique et la déshydratation sous vide par paliers de température.

1. THERMOGRAVIMETRIE A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

Cette méthode consiste à suivre de façon continue la perte de poids d'un échantillon soumis à un échauffement à vitesse constante jusqu'à la température de 1150° C environ.

A cet effet, nous avons employé une thermobalance de CHEVENARD à enregistrement photographique, spécialement équipée pour travailler en atmosphère contrôlée.

L'appareil a été décrit en détail par CHEVENARD, WACHE et de la TULLAYE (29). Nous avons opéré avec des échantillons de 1 g pour les gels M et D' et de 0,2g pour l'Aérosil. La vitesse de chauffe était de 1° C par minute. Au cours de l'essai, le tube laboratoire était balayé par un courant d'azote R préalablement desséché par passages successifs sur de la ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré et sur de l'anhydride phosphorique.

A partir des enregistrements photographiques obtenus, nous avons tracé les courbes de la figure 5 qui représentent les quantités d'eau dégagées par gramme de gel supposé anhydre en fonction de

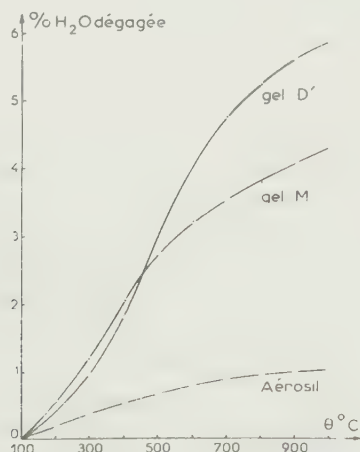


Fig. 5 - Courbes de déshydratation obtenues par thermogravimétrie à la pression atmosphérique.

la température. Nous avons choisi comme point de départ le gel déshydraté pendant 8 heures à 100° C : il est en effet très difficile d'obtenir des résultats reproductibles à plus basse température. Par ailleurs, nous avons tenu compte dans le calcul des perturbations apportées aux mesures par les phénomènes parasites qui résultent de l'élévation de la température (variation de densité de l'atmosphère du four, courants de convection, etc ...). Pour évaluer les corrections de poussée nous avons procédé après chaque essai à une expérience dans laquelle nous remplacions, toutes choses égales par ailleurs, le gel de silice par une masse sensiblement égale d'un composé qui ne subit aucune altération sous l'action de la chaleur : nous avons couramment utilisé le carborundum pour cet usage.

On constate sur la figure que les courbes ne présentent aucun palier ni même de cassure au-delà de 200° C : *le départ de l'eau s'effectue de façon tout-à-fait continue*. On remarque par ailleurs que les quantités d'eau libérées varient considérablement d'un échantillon à l'autre. C'est ainsi qu'entre 100 et 1150° C, les gels M et D' perdent respectivement 4,7 et 6,0 % de leur poids d'eau alors que l'Aérosil n'en élimine que 1,05 %.

La méthode thermogravimétrique à la pression atmosphérique est simple et rapide. Elle présente néanmoins un certain nombre d'inconvénients. Dans le cas d'un gel pulvérulent tel que l'Aérosil, il est difficile de s'assurer, quelles que soient les précautions prises, que des particules ne sont pas entraînées hors de la nacelle de mesure sous la double action du dégagement de vapeur d'eau et des courants de convection qui se développent dans le tube laboratoire. On ne peut donc, pour ce gel particulier, espérer une grande précision sur les mesures, d'autant plus que les corrections de poussée sont alors du même ordre de grandeur que la perte de poids de l'échantillon (2 mg/g environ). Il est probable, d'autre part, que la présence d'une atmosphère gazeuse entrave la déshydratation, même si l'on dessèche avec soin l'azote qui est utilisé pour le balayage du four. La vitesse de chauffe, qui est relativement grande, rend certainement cet effet plus sensible encore : il est donc à craindre que les mesures conduisent à des valeurs par défaut pour les quantités d'eau dégagées.

Afin d'obtenir des résultats plus précis, nous avons étudié la déshydratation en opérant sous vide et par paliers de température

2. DESHYDRATATION SOUS VIDE

a - Mode opératoire

Le gel était déshydraté sous vide à des températures croissant de 100 en 100° C depuis 100° C jusqu'à 1100° C. L'eau dégagée entre chaque palier de température était recueillie et dosée par une mesure de pression.

L'appareil utilisé est schématiquement représenté sur la figure 6. L'échantillon, taré dans une ampoule en silice, est tout

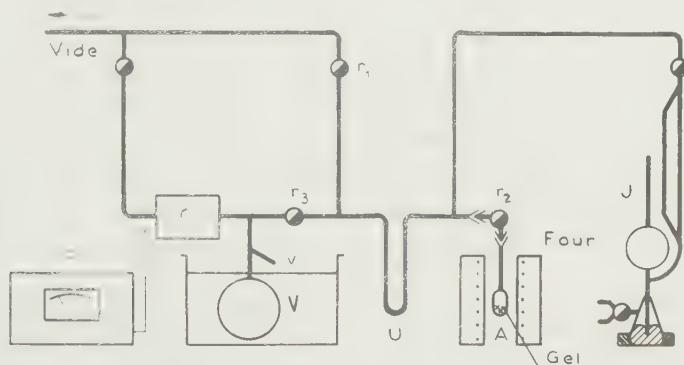


Fig. 6 - Schéma de l'appareil de déshydratation.

d'abord dégazé en A pendant 8 heures à 100° C sous un vide de 10^{-4} mm de mercure entretenu par une pompe à diffusion de vapeur de mercure. L'appareil est ensuite isolé de la rampe à vide à l'aide du robinet r_1 et le tube en U est plongé dans un vase Dewar rempli d'air liquide. On porte alors l'échantillon à 200° C et on le maintient à cette température pendant 8 heures : la pression reste voisine de 10^{-3} - 10^{-4} mm de mercure et la vapeur d'eau libérée par le gel se condense dans le tube en U.

Le dosage de l'eau recueillie s'effectue par une mesure de pression dans le volume V (1 litre environ) thermostaté à 55° C. Pour cela, on ferme le robinet r_2 de l'ampoule, on laisse le tube en U se réchauffer à la température ordinaire et on transfère l'eau dans V en condensant la vapeur à -196° C dans l'appendice v. On ferme alors le robinet r_3 , on ramène v à la température ordinaire et on détermine la pression à l'aide d'un "manomètre à membrane MCT ATLAS".

Cet appareil permet de mesurer très facilement les pressions de vapeur d'eau depuis 2.10^{-2} jusqu'à 20 mm de mercure avec une précision voisine de 2.10^{-2} mm de mercure pour les faibles pressions. Une courbe d'étalonnage tracée au cours d'une expérience préliminaire en injectant dans V des quantités d'eau préalablement mesurées soit à l'aide d'une seringue Hamilton donnant le 1/10 de μL , soit par pesée sur une balance au 1/20^e de mg, fait correspondre directement l'indication fournie par le manomètre à la quantité d'eau présente dans V.

Une fois la mesure effectuée, l'eau est évacuée. On élève alors la température de l'échantillon à 300° C et on renouvelle les mêmes opérations de 100 en 100° C jusqu'à 1100° C.

b - Résultats

Au cours de ces expériences, nous n'avons jamais observé de dégagement de gaz incondensable. Il semble donc et ceci rejoint les conclusions de YOUNG (23), que les différents processus d'élimination des hydroxyles conduisent essentiellement à la formation d'eau.

Les résultats obtenus nous ont permis de construire les courbes tracées sur la figure 7. On constate qu'elles ne présentent

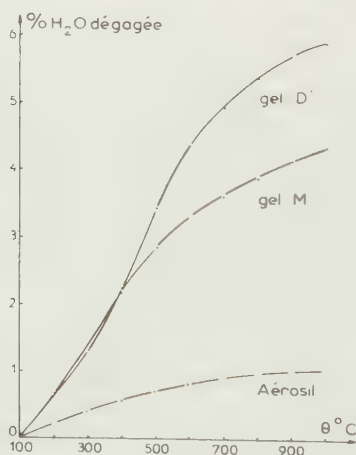


Fig. 7 - Courbes de déshydratation obtenues en opérant sous vide et par paliers de température.

ni palier ni cassure et qu'elles ont une allure tout à fait analogue à celles qui ont été fournies par les expériences à la pression atmosphérique (*figure 5*).

Pour faciliter les comparaisons entre les deux séries de graphiques, nous avons reporté les courbes obtenues par les deux méthodes sur une même figure (*figure 8*). On remarque immédiatement

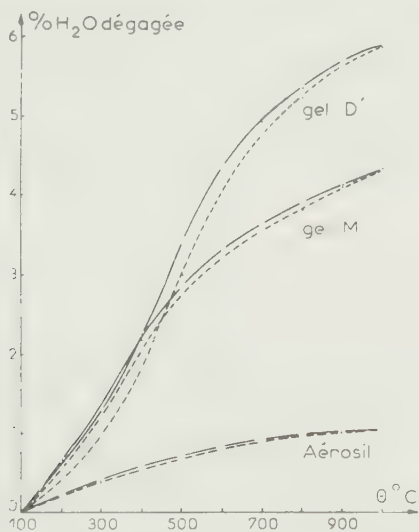


Fig. 8 - Comparaison des courbes obtenues par thermogravimétrie à la pression atmosphérique (-----) et des courbes obtenues en opérant sous vide et par paliers de température (—).

que le traitement sous vide conduit pour une température donnée à une déshydratation *nettement plus importante* que le chauffage continu à la pression atmosphérique. C'est ainsi qu'à 300° C, le rapport

$$E_r = \frac{N_v(H_2O, 100-\theta) - N_a(H_2O, 100-\theta)}{N_v(H_2O, 100-\theta)}$$

qui définit l'écart relatif entre les deux courbes, $N_v(H_2O, 100-\theta)$ et $N_a(H_2O, 100-\theta)$ étant les quantités d'eau dégagées lues sur cha-

cune d'elles pour la température 0, est respectivement égal à 8, 25 et 10 % pour nos trois échantillons M, D' et Aérosil : le gel D' se déshydrate donc beaucoup plus difficilement que l'Aérosil ou le gel M.

Il faut probablement attribuer cette particularité au fait que la vapeur d'eau s'élimine par diffusion à travers le réseau des pores. Le phénomène sera d'autant plus lent que le diamètre des capillaires sera plus petit, ce qui explique que compte tenu de la vitesse de chauffe, l'évacuation soit moins complète dans les essais à la thermobalance que dans les expériences sous vide par paliers de température et que l'écart soit plus grand pour l'échantillon ultramicroporeux D' que pour le gel M et l'Aérosil qui sont dotés d'un système de pores plus larges.

Selon l'hypothèse précédente, les valeurs de E_r trouvées pour le gel M et l'Aérosil (respectivement 8 et 10 %) devraient se ranger dans l'ordre inverse des diamètres moyens de pores (52,2 et 117 Å). En réalité, il ne faut pas oublier que le diamètre calculé pour l'Aérosil est certainement nettement trop fort du fait de la condensation capillaire qui se produit entre les grains de la poudre au cours des mesures d'adsorption. La courbe différentielle de répartition de pores (figure 1) montre que ce solide possède de nombreux capillaires de rayon compris entre 10 et 12 Å : ce sont ces derniers qui doivent ralentir le processus d'élimination de la vapeur d'eau. Leur influence est d'ailleurs probablement plus importante que ne le laisse supposer la faible différence entre les écarts E_r enregistrés pour le gel M et l'Aérosil car l'effet du processus de diffusion devrait normalement être beaucoup moins marqué pour l'Aérosil que pour le gel M, étant donné la différence de granulométrie de ces deux échantillons. Il est permis de penser que la diffusion entre les particules de l'Aérosil compense dans une certaine mesure le trajet plus petit que la vapeur d'eau doit accomplir à l'intérieur des grains.

On constate d'autre part que les écarts E_r diminuent considérablement lorsque la température augmente : ils décroissent par exemple de 8 à 2 %, de 25 à 2,5 % et de 10 à 2 % pour les gels M, D et l'Aérosil lorsque la température passe de 300 à 800° C.

Ces phénomènes traduisent naturellement une augmentation de la vitesse de déshydratation. Sans procéder à une étude cinétique

complète, nous avons observé que la vitesse de désorption sous vide à une température donnée est maximum au début de l'expérience et diminue progressivement en tendant vers zéro au fur et à mesure que l'essai se poursuit. Nous avons effectivement noté, et ceci explique bien les variations de E_r , que ce pseudo-équilibre est atteint d'autant plus facilement que la température est plus élevée.

A ce sujet, il convient de remarquer que la déshydratation à température modérée n'est pas achevée après un traitement thermique de 8 heures sous un vide de 10^{-3} à 10^{-4} mm de mercure. Si on prolonge l'opération au delà de ce délai, on recueille encore des quantités d'eau non négligeables. *Il est donc essentiel, lorsque l'on parle d'un gel de silice, de toujours préciser non seulement à quelle température il a été dégazé, mais encore pendant combien de temps et sous quelle pression.*

Remarque :

La présente méthode d'étude est moins rapide que la thermogravimétrie à la pression atmosphérique mais elle a l'énorme avantage de conduire à un état d'hydratation du gel bien défini et reproductible puisque toutes les conditions opératoires sont parfaitement déterminées. Il en résulte que les quantités d'hydroxyles qui seront calculées à partir des résultats qu'elle fournit seront valables chaque fois que l'échantillon aura subi un traitement identique.

Elle est, de plus, très précise. Un calcul rapide montre qu'avec une sensibilité de 2.10^{-2} mm de mercure, le manomètre à membrane équipé comme il a été décrit plus haut, permet de mesurer des quantités d'eau de 20 μ g environ. La précision est légèrement abaissée du fait de la nécessité d'un étalonnage. On peut cependant très facilement apprécier le 1/20^e de milligramme. Il suffirait d'ailleurs de diminuer le volume V pour améliorer encore la sensibilité.

Enfin, contrairement au cas de la thermogravimétrie, les produits dégagés peuvent être recueillis et au besoin analysés. Un simple contrôle de la pression à l'aide de la jauge de Mac Léod permet en outre de détecter un éventuel dégagement de gaz incondensable.

3. CALCUL DU NOMBRE TOTAL DES GROUPEMENTS HYDROXYLES

Soit $N(\text{OH}, \theta)$ le nombre total des groupements hydroxyles présents sur un gramme de gel préalablement déshydraté à la tempéra-

ture θ . Il ressort de ce qui précède, que l'ensemble des radicaux OH d'un échantillon se trouve éliminé sous forme d'eau lorsqu'on chauffe le solide jusqu'à 1150°C . Pour évaluer $N(\text{OH}, \theta)$, il suffit donc d'écrire que chaque molécule d'eau dégagée au cours de cette opération correspond au départ de deux hydroxyles du gel.

De cette façon, on dénombre non seulement les groupements qui appartiennent aux radicaux silanols superficiels ou internes mais également ceux qui constituent les molécules d'eau qui peuvent subsister sur le gel à la température θ .

On a par conséquent, avec les notations déjà utilisées :

$$N(\text{OH}, \theta) = \frac{N(\text{H}_2\text{O}, 100-1150) - N(\text{H}_2\text{O}, 100-\theta)}{18} \times 2$$

Nous avons effectué les calculs à partir des courbes de déshydratation sous vide représentées sur la figure 7. Les résultats, qui sont consignés dans le tableau IV, correspondent donc à des échantillons traités pendant 8 heures sous un vide de $10^{-3} - 10^{-4}$ mm de mercure à la température considérée.

Pour chacun de nos trois gels, figurent dans la première colonne les quantités d'eau susceptibles d'être évacuées par un chauffage de θ à 1150°C et dans la seconde les valeurs de $N(\text{OH}, \theta)$.

On constate, comme le laissait prévoir l'examen des courbes de déshydratation, que la teneur en hydroxyles varie considérablement d'un échantillon à l'autre. C'est ainsi que $N(\text{OH}, 200)$ prend les valeurs 4,67 et 5,78 10^{-6} mole OH/g pour les gels M et D' alors que ce nombre est égal à 0,95 10^{-6} mole OH/g seulement pour l'Aérosil.

On observe par ailleurs que $N(\text{OH}, \theta)$ décroît progressivement lorsque θ augmente. Si l'on admet, comme c'est généralement le cas, que l'eau physiquement adsorbée à la surface des gels est totalement évacuée à $150 - 200^{\circ} \text{C}$, on est conduit à considérer que l'ensemble des

$\theta(^{\circ}\text{C})$	Aérosil		gel M		gel D'	
	% H_2O	$\text{N}(\text{OH},\theta)$ (10^{-3}mol/g)	% H_2O	$\text{N}(\text{OH},\theta)$ (10^{-3}mol/g)	% H_2O	$\text{N}(\text{OH},\theta)$ (10^{-3}mol/g)
100	1,06	1,18	4,88	5,43	6,0	6,61
200	0,86	0,95	4,20	4,67	5,25	5,78
300	0,68	0,75	3,50	3,89	4,70	5,17
400	0,52	0,57	2,63	2,92	3,75	4,13
500	0,38	0,42	1,91	2,12	2,58	2,84
600	0,28	0,31	1,41	1,57	1,65	1,82
700	0,20	0,22	1,12	1,24	1,07	1,18
800	0,14	0,16	0,87	0,97	0,63	0,69
900	0,10	0,11	0,63	0,70	0,28	0,31

Tableau Iv.

hydroxyles dosés à 200°C fait partie inhérente de la structure du solide. Les variations de $\text{N}(\text{OH},\theta)$ à partir de cette température traduisent par conséquent l'évolution de la structure sous l'action de la chaleur.

Pour faciliter les comparaisons, nous avons calculé la proportion P d'hydroxyles éliminés à une température donnée θ par rapport à la quantité de ces groupements qui subsistent sur le gel après le traitement à 200°C soit :

$$P = \frac{N(OH, 200) - N(OH, \theta)}{N(OH, 200)} \times 100$$

Les résultats rassemblés dans le *tableau V* montrent que la déshydratation s'opère de façon semblable pour le gel M et l'Aérosil : aisée aux températures modérées, elle devient de plus en plus difficile au fur et à mesure que la température s'élève. Le gel D' se comporte différemment : la diminution de $N(OH, \theta)$, peu sensible au départ, devient rapide aux environs de 500° C puis de plus en plus lente jusqu'à 1000° C.

$\theta(^{\circ}C)$	200	300	400	500	600	700	800	900
Aérosil	0	21,0	40,0	55,8	67,3	76,8	83,2	88,5
gel M	0	16,7	37,6	54,7	66,5	73,5	79,3	85,2
gel D'	0	10,5	28,5	51,0	68,5	79,5	88,0	94,5

Tableau V - % de OH éliminés en fonction de la température de chauffe (à partir de 200° C).

Cette particularité donne à penser que le processus de désorption ne doit pas être identique en-dessous de 500° C et au-delà. Elle suggère qu'il existe *plusieurs espèces d'hydroxyles* sur les gels.

On remarque enfin que les teneurs en hydroxyles $N(OH, \theta)$ se rangent généralement, pour une température donnée, dans l'ordre des aires spécifiques des échantillons, ce qui semblerait indiquer que les radicaux OH sont essentiellement localisés à la surface. Il est alors intéressant de calculer la densité superficielle de OH $n(OH, \theta)$ que l'on obtiendrait si tous les hydroxyles étaient répartis à la surface des gels. Pour exprimer $n(OH, \theta)$, il suffit de diviser $N(OH, \theta)$ par l'aire de la surface spécifique $A(\theta)$ à la même

température θ , soit :

$$n(\text{OH}, \theta) = \frac{N(\text{OH}, \theta)}{A(\theta)}$$

On obtient ainsi des densités de 5,13 , 8,2 et 8,2 10^{-6} mole OH/m² pour l'Aérosil et les gels M et D' à 200° C et on note que $n(\text{OH}, \theta)$ décroît de façon régulière à partir de ces valeurs lorsque la température augmente (voir *tableau VI*).

$\theta(^{\circ}\text{C})$	200	300	400	500	600	700	800	900
Aérosil	5,1	4,1	3,1	2,3	1,7	1,3	0,9	
gel M	8,2	7,0	5,5	4,2	3,4	2,9	2,8	2,6
gel D'	8,2	7,4	6,1	4,3	2,9	2,0	1,4	1,0

Tableau VI - Densités hydroxyliques superficielles $n(\text{OH}, \theta)$ calculées en supposant que tous les radicaux OH sont répartis à la surface des gels - [$n(\text{OH}, \theta)$ en μ mole OH/n²]

Différents auteurs ont calculé la densité hydroxylique superficielle maximum des gels de silice. ILER (30) estime par analogie structurale de ces solides avec la cristobalite que le recouvrement complet de la surface correspond à une densité de 13,0 10^{-6} mole OH/m². DZISKO (31) obtient le chiffre de 11,1 10^{-6} mole OH/m². Il semble toutefois que ces valeurs soient trop fortes. De nombreux auteurs (28,32,33) ont en effet observé expérimentalement des densités voisines de 7,5 10^{-6} mole OH/m² qui concordent avec l'estimation théorique de 7,32 10^{-6} mole OH/m² proposée par STÖBER (22) à partir de considérations structurales. Si on admet ce nombre, on voit qu'à 200° C la densité $n(\text{OH}, \theta)$ des gels M et D' est légèrement supérieure à la normale tandis que celle de l'Aérosil lui est assez nettement inférieure.

Une comparaison des valeurs de $n(\text{OH}, \theta)$ et $N(\text{OH}, \theta)$ montre que pour une température θ donnée, les densités superficielles calculées sont considérablement plus rapprochées que les teneurs en

hydroxyles correspondantes. Ce résultat laisse prévoir qu'une importante fraction, peut-être même la totalité, des radicaux OH est située à la surface. Ce point sera précisé dans la suite de ce travail. Signalons cependant dès à présent que l'on doit considérer qu'une certaine proportion des hydroxyles, proportion variable avec la température de déshydratation, est située dans la masse même du gel. Il en résulte que les densités hydroxyliques $n(\text{OH}, 0)$ évaluées à partir du nombre total des radicaux OH n'ont qu'une signification formelle et ne sauraient correspondre à une réalité physique, au moins en ce qui concerne les échantillons traités à des températures modérées.

4. CONCLUSION

L'étude précédente a montré que c'est exclusivement de l'eau qui se dégage lorsqu'on chauffe un gel de silice depuis la température ordinaire jusqu'à 1150°C .

Elle a permis de calculer le nombre total de radicaux OH que comportent nos échantillons pour chacun de leurs états d'hydratation. Cependant, si les résultats nous ont amenés à penser que plusieurs espèces d'hydroxyles sont présents sur les gels de silice, ils n'ont fourni aucune information les concernant. Nous nous sommes alors adressés à la *spectroscopie infrarouge* pour tenter de recueillir des renseignements complémentaires susceptibles de préciser la nature de ces différents groupements.

III - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE

A - GENERALITES

La molécule H_2O présente trois vibrations fondamentales, toutes actives en infrarouge : deux vibrations de valence symétrique et antisymétrique (ν_1 et ν_3) et une vibration de déformation (ν_2) (voir fig. 9). Pour la vapeur, les bandes sont respectivement situées à 3656,65 (ν_1), 3755,79 (ν_3) et 1594,59 (ν_2) cm^{-1} et comportent une structure extrêmement complexe du fait du mouvement de rotation de la molécule (34).

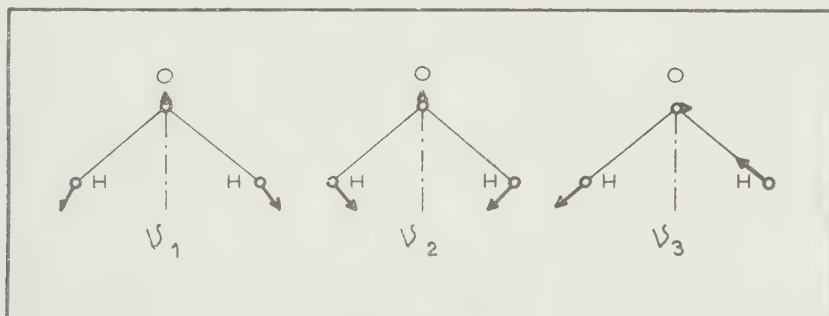


Fig. 9 - Vibrations normales de la molécule H_2O

A l'état condensé, la structure fine des bandes d'absorption disparaît en même temps que la rotation libre de la molécule. Il se produit d'autre part des associations moléculaires qui modifient les fréquences des vibrations fondamentales. C'est ainsi que dans le spectre de l'eau liquide, les bandes qui correspondent aux vibrations ν_1 , ν_3 et ν_2 se placent respectivement près de 3450, 3580 et 1640 cm^{-1} . On trouve de plus une absorption de moindre intensité à 2127 cm^{-1} qui a pu être interprétée, d'abord par ELLIS (35) puis par CARTWRIGHT (36), par l'introduction d'un mouvement de

rotation gênée de la molécule, de fréquence ν_5 voisine de 500 cm^{-1} : la bande serait à attribuer à la combinaison $(\nu_2 + \nu_5)$ et caractériserait, en quelque sorte, la liberté de mouvement de la molécule.

Le passage à l'état solide provoque un nouveau déplacement des absorptions, du fait de l'amplification des interactions moléculaires : les deux bandes ν_1 et ν_3 se confondent, avec un maximum voisin de 3250 cm^{-1} tandis que les vibrations ν_2 et $(\nu_2 + \nu_5)$ se situent à 1645 et 2220 cm^{-1} environ (37).

Il apparaît ainsi que l'amplitude du glissement des fréquences à partir des valeurs observées pour l'état gazeux constitue une mesure de l'interaction des molécules avec leurs voisines. Ceci est d'ailleurs bien mis en évidence par le fait que si l'on rompt les associations moléculaires qui existent à l'état liquide, en dissolvant l'eau dans un solvant inerte tel que CS_2 ou CCl_4 par exemple, on observe des bandes ($\nu_1 = 3614\text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 3715\text{ cm}^{-1}$) extrêmement voisines de celles qui caractérisent la vapeur : la petite différence provient uniquement de la présence des molécules de solvant (37).

La spectrométrie infrarouge permet donc une étude directe de l'eau de cristallisation des solides puisqu'il est possible de déduire de la position des bandes de l'eau que l'on trouve dans le spectre de tels composés, le mode de fixation des molécules H_2O et de préciser les associations qu'elles mettent en oeuvre.

La bande de rotation gênée donne par ailleurs une idée du mouvement de ces molécules tandis que l'apparition éventuelle de nouvelles bandes, dans la région où l'eau ne possède pas de maximum caractéristique, apporte des indications précieuses sur l'existence de liaisons particulières avec le solide.

Le spectre fournit d'autre part, et c'est là un point très important, le moyen de distinguer l'eau moléculaire des groupements hydroxyles. Il est en effet indispensable d'observer simultanément des maximums d'absorption dans la région 3μ et dans le domaine 6μ

pour pouvoir affirmer que l'on a affaire à des molécules H_2O (38). En l'absence de la bande de déformation 6μ , il faut conclure à la présence d'hydroxyles qui n'absorbent que par leur vibration de valence.

Partant de ces résultats, de nombreux auteurs ont entrepris l'étude de l'eau de cristallisation des solides minéraux. D'importants renseignements ont ainsi pu être recueillis concernant les cristaux et diverses substances hydratées.

L'application de la méthode à l'étude de la silice et des silicates semble toutefois avoir été assez tardive. Ce n'est qu'en 1937 que BUSWELL et ses collaborateurs (39) ont effectué les premières tentatives en considérant le spectre de la montmorillonite. Ces auteurs notaient l'existence de deux bandes de valence OH à $2,75$ et $3,0\mu$ qu'ils attribuaient respectivement à des groupements hydroxyles libres, c'est-à-dire ne présentant aucune interaction avec leurs voisins, et à des radicaux OH engagés dans des liaisons hydrogène.

GARINO-CANINA (40) a également observé l'apparition d'une bande OH à $2,72 \mu$ en soumettant à l'action de la vapeur d'eau de petites particules de silice au voisinage de leur point de fusion.

Un travail très important a, d'autre part, été conduit ces dernières années par l'Ecole Russe (41, 42, 43, 44, 45, 46) sur les verres poreux. Ces recherches ont été poursuivies davantage pour étudier les phénomènes d'adsorption et mettre en évidence l'influence des molécules adsorbées sur les groupements hydroxyles superficiels que pour tenter de résoudre le problème de la structure du solide lui-même. En dépit de cette différence de point de vue, leurs résultats, que nous aurons l'occasion d'examiner plus loin, ont apporté de très précieuses informations sur les possibilités d'interprétation des bandes OH.

Les investigations concernant les gels de silice proprement dits furent peu nombreuses. Citons le travail de CHEVET (47) qui

trouve que le spectre de ces solides présente, après un chauffage à 350° C, deux bandes distinctes dans la région 3 μ : l'une, large, à 2,90 μ ; l'autre, beaucoup plus fine, à 2,65 μ . La bande 2,90 μ disparaît lorsque le gel est soumis à un traitement thermique plus énergique alors que l'absorption à 2,65 μ peut encore être détectée sur le spectre d'échantillons qui ont été portés à 800° C. Cette différence de comportement indique qu'il existe au moins deux types d'hydroxyles sur les gels de silice.

MAC DONALD (48) parvient à une conclusion identique au terme d'une étude expérimentale très soignée. Il montre ainsi que les radicaux OH superficiels sont soit libres soit liés les uns aux autres par des ponts hydrogène. Ce sont ces derniers qui s'élimineraient le plus facilement au cours du processus de déshydratation.

Quelques autres travaux ont été effectués, mais dans des conditions expérimentales telles que les résultats ne peuvent être accueillis qu'avec une certaine réserve. C'est ainsi que PIMENTEL et ses collaborateurs (49) ont étudié des échantillons de gel deutérés, en enrobant le produit dans la paraffine pour atténuer les pertes d'énergie lumineuse par diffusion et pour éviter le contact de l'atmosphère lors de l'enregistrement du spectre.

FRAISSARD (21) a utilisé une technique analogue pour suivre l'influence du traitement thermique sur les gels de silice.

Comme le fait remarquer MAC DONALD (50), il est douteux que la présence d'une substance étrangère ne perturbe pas les vibrations, sinon les propriétés chimiques, des groupements superficiels. Il est par ailleurs probable que l'écran ainsi constitué n'est pas suffisant pour garantir un isolement parfait du gel vis-à-vis de l'atmosphère.

Ces premiers résultats apportaient peu d'éléments nouveaux sur les gels de silice. Ils étaient néanmoins suffisamment prometteurs pour nous inciter à poursuivre nos recherches par une étude spectrométrique infrarouge de nos échantillons. Notre travail a tout d'abord été *purement qualitatif*. Nous avons ensuite pu mettre au

point une méthode qui nous a permis d'examiner *quantitativement* les spectres obtenus.

B - ETUDE QUALITATIVE

1. MODE OPERATOIRE

La technique et l'appareillage utilisés pour la prise des spectres ont été décrits en détail au chapitre II.

L'échantillon est préparé sous la forme d'une pastille très mince, par frittage à la température ordinaire sous une pression de 500 kg/cm^2 , à partir d'une poudre de granulométrie inférieure à 5μ obtenue à l'élutriateur après broyage du gel dans un mortier en agate.

La pastille est introduite dans une cellule de type A ou B (voir chapitre II) selon la température maximum désirée. La cuve d'absorption est ensuite disposée dans le faisceau-mesure du spectrophotomètre tandis qu'une cuve identique, sans pastille, est placée dans le faisceau-référence. Les deux cellules sont reliées à la rampe à vide et le compartiment - laboratoire du spectromètre, soigneusement isolé de l'atmosphère extérieure, est balayé avec l'air appauvri en vapeur d'eau et en gaz carbonique fourni par l'"Air Dryer". On chauffe alors l'échantillon sous un vide de 10^{-4} mm de mercure pendant 8 heures à des températures croissant de 50 en 50° C depuis la température ordinaire jusqu'à 850° C . Après chaque palier de température, on laisse le gel se refroidir à la température ambiante et on enregistre son spectre selon la technique du double-faisceau.

Pendant toutes ces opérations, la cellule reste en permanence sur le spectrophotomètre, de sorte que les spectres correspondant aux différents états d'hydratation sont directement comparables entre eux.

2 RESULTATS

Nous avons, de cette façon, étudié les spectres de chacun de nos gels M, D' et Aérosil dans le domaine de fréquences s'étén-

dant de 4000 à 600 cm^{-1} . La *figure 10* représente, à titre d'exemple, les graphiques obtenus pour ces trois échantillons après un dégazage à 100° C et à 500° C.

On constate que les courbes présentent une grande analogie entre elles. On observe, dans la région 4000 - 3000 cm^{-1} , une forte bande d'absorption qui comporte un pic assez aigu aux environs de 3750 cm^{-1} et se prolonge vers les grandes longueurs d'onde par une série d'absorptions mal définies.

La région 3000 - 1350 cm^{-1} est caractérisée par la présence de trois larges bandes à 1975, 1865 et 1620 cm^{-1} environ. On remarque de plus, sur le flan de la bande 1620 cm^{-1} , un épaulement qui est plus ou moins marqué selon les échantillons et leur température de déshydratation et dont le maximum se situe aux alentours de 1630 cm^{-1} .

Au-delà de 1350 cm^{-1} , la transmission devient généralement nulle jusqu'à 600 cm^{-1} . Cependant, en opérant avec de très minces pastilles, en présence d'un échantillon-référence, et en choisissant convenablement les paramètres d'enregistrement, on parvient à mettre en évidence trois bandes de très forte intensité à 1200, 1100 et 800 cm^{-1} environ.

En plus des bandes précédentes, on trouve trois pics de faible amplitude à 2850, 2930 et 2960 cm^{-1} et deux petites absorptions à 2330 et 2355 cm^{-1} .

Il est possible que dans l'ensemble de ces spectres apparaissent des *bandes étrangères* aux gels de silice. Il convient tout d'abord de les détecter et de les éliminer pour pouvoir distinguer ensuite les absorptions provoquées par les *radicaux OH* de celles qui sont dues au *squelette silicique* du solide.

a- Bandes étrangères

1) On remarque, sur les graphiques originaux, que les spectres présentent un tracé en dents de scie dans les régions

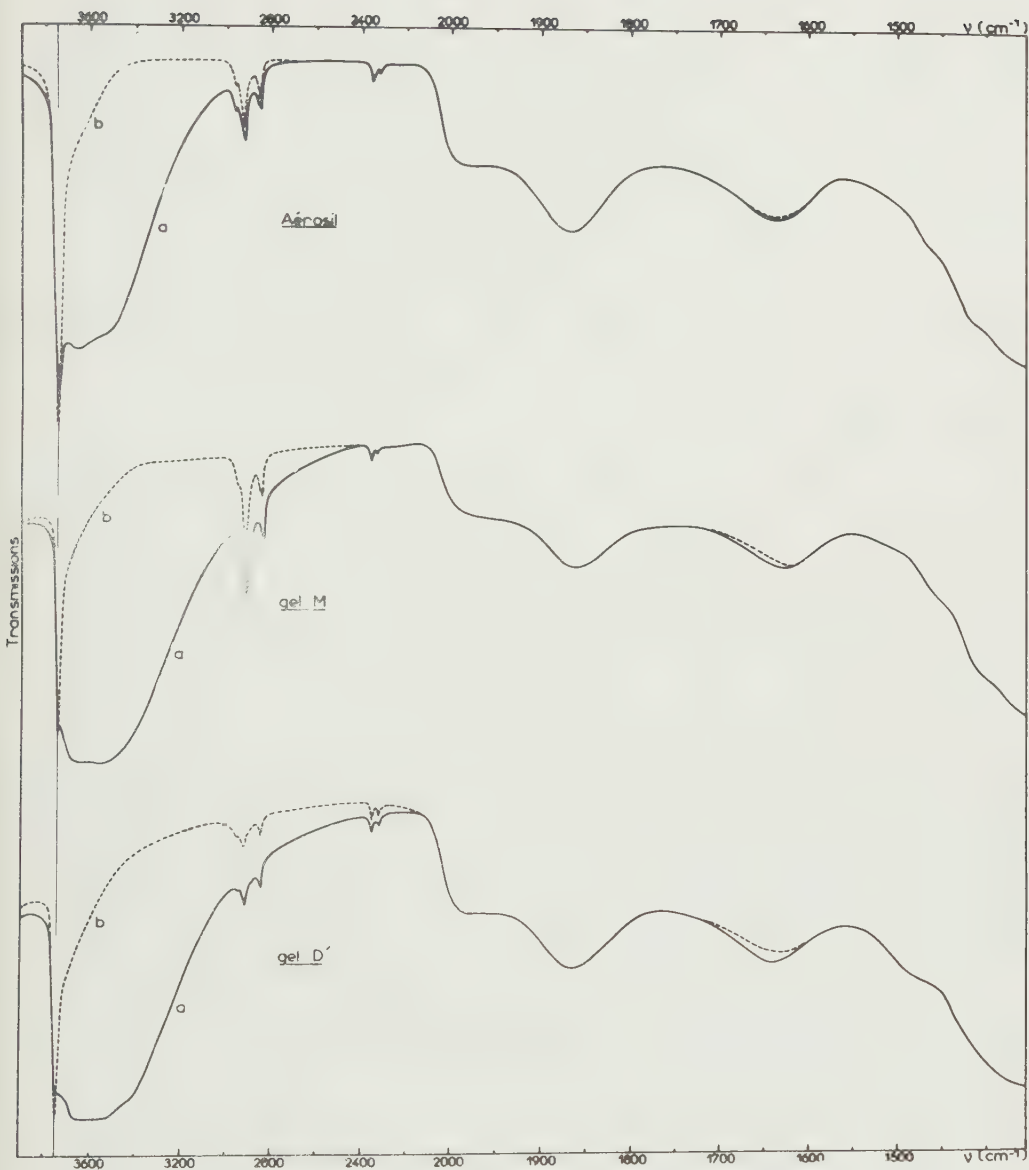


Fig. 10 - Spectres enregistrés après dégazage des échantillons à 100° C (courbes a) et 500° C (courbes b).

4000 - 3300 et 1900 - 1350 cm^{-1} . Cette particularité, que l'on retrouve sur tous les spectres quelle que soit la température de déshydratation de l'échantillon, pourrait a priori être attribuée à un "bruit de fond" excessif, provenant d'un choix non judicieux des paramètres d'enregistrement.

Une coïncidence parfaite des spectres enregistrés dans les mêmes conditions écarte cette hypothèse. Un examen du tracé permet de plus de reconnaître les caractéristiques les plus saillantes de la structure fine des bandes de l'eau. Il est toutefois impossible que ces bandes soient dues à de l'eau fixée sur le gel : une intensité constante jusqu'à des températures de 850° C, la présence de structure fine indiquant l'état gazeux s'opposent à une telle conclusion.

En réalité, ce sont les bandes de rotation-vibration de la *vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère du spectromètre* qui se superposent au spectre du gel de silice. Pour le vérifier, il suffit d'arrêter le fonctionnement de l'"Air Dryer". On note alors que les oscillations augmentent progressivement d'amplitude tout en gardant la même position au fur et à mesure que l'air extérieur, plus humide, pénètre dans l'appareil.

Comme nous l'avons vu plus haut (voir chapitre II), l'avantage essentiel des spectrographes fonctionnant selon le principe du double-faisceau est de ne faire apparaître sur les spectres que les absorptions qui résultent de l'échantillon lui-même. En fait, les deux faisceaux ne sont jamais parfaitement symétriques, même lorsque l'on prend soin, comme nous le faisons régulièrement, de placer dans le faisceau-référence une cellule vide identique à celle de mesure. C'est ce léger déséquilibre qui est responsable de l'apparition des bandes de la vapeur d'eau dans le spectre du gel. Il faut toutefois remarquer que leur intensité est extrêmement faible et n'a rien de comparable avec celle que l'on observerait en travaillant avec le dispositif simple-faisceau. Nous verrons que l'existence de ces bandes parasites est néanmoins fort gênante pour l'étude de la vibration en flexion des molécules d'eau présentes sur le gel.

2) L'arrêt du fonctionnement de l'"Air Dryer" provoque également et de la même façon que pour les bandes de la vapeur d'eau,

une augmentation de l'intensité des bandes 2330 et 2355 cm^{-1} . On est ainsi conduit à attribuer ces dernières à la vibration fondamentale de valence antisymétrique des molécules d'*anhydride carbonique* contenues dans l'atmosphère du spectromètre. La bande correspondante, de type parallèle, est normalement située à 2349,3 cm^{-1} et comprend, en l'absence de branche Q centrale, deux branches P et R disposées de part et d'autre de cette fréquence (51). La structure fine n'étant pas résolue du fait de la largeur de fente utilisée, ces deux branches apparaissent sur le spectre comme deux bandes distinctes dont les maximums sont voisins de 2330 et 2355 cm^{-1} .

3) Les trois bandes 2850, 2930 et 2960 cm^{-1} ont déjà été observées par MAC DONALD (48) sur le spectre d'un échantillon de gel de silice (Cabosil) voisin de l'Aérosil. Cet auteur a constaté que les bandes subsistaient après un dégazage du gel à 500° C sous vide alors qu'elles étaient éliminées en quelques minutes par un chauffage du solide à cette même température en présence d'oxygène. Il en conclut qu'elles sont attribuables aux vibrations CH de produits organiques fortement adsorbés à la surface de l'échantillon.

Nos propres observations tendent à une interprétation quelque peu différente. Nous avons en effet remarqué que ces bandes existent même lorsque la cellule d'analyse ne comporte pas d'échantillon. On est donc amené à penser que les trois pics sont dus aux vibrations de valence CH de matières organiques qui ont pu se déposer sur les fenêtres de chlorure de sodium au moment où on a fondu la cire "We Wax 6" pour procéder à leur fixation. D'autres faits expérimentaux apportent d'ailleurs des arguments convaincants en faveur de cette hypothèse :

- les trois bandes conservent les mêmes intensités et les mêmes fréquences lorsqu'on introduit une pastille dans la cellule de mesure.

- elles ne subissent aucune modification lorsqu'on chauffe l'échantillon jusqu'à 600° C sous vide ou en présence d'oxygène. Au-dessus de cette température, on note une lente diminution des

intensités qui peut provenir d'une évaporation du film organique par suite de l'échauffement des fenêtres.

- enfin, un nettoyage des faces de chlorure de sodium à l'aide d'éther de pétrole ou d'acétone les affaiblit considérablement. Nous ne sommes toutefois jamais parvenus à les éliminer complètement, ce qui peut s'expliquer par l'impossibilité d'enlever totalement la cire au voisinage du joint d'étanchéité.

b - Bandes Si - O

Les gels de silice étant essentiellement constitués par de la silice plus ou moins hydratée, on doit s'attendre à trouver deux ensembles de bandes dans leur spectre : le premier attribuable aux vibrations Si - O du squelette silicique, le second aux vibrations mettant en cause les atomes d'oxygène et d'hydrogène. L'élimination d'eau au cours du processus de déshydratation se traduisant nécessairement par une modification des bandes OH, *toute absorption non perturbée pourra, à coup sûr, être attribuée à une vibration Si-O.*

Par ailleurs, les groupements Si - O - Si qui constituent le squelette du solide ne pouvant être touchés par des phénomènes exclusivement superficiels, il suffira de considérer le comportement des différentes bandes lors de l'adsorption physique ou de la réaction d'agents chimiques sur le gel pour faire la distinction entre les deux types d'absorption.

L'examen des spectres montre que deux séries de bandes restent identiques à elles-mêmes au cours du traitement thermique de l'échantillon : ce sont celles dont les maximums sont situés d'une part à 1200, 1100 et 800 cm^{-1} et d'autre part à 1975, 1865 et 1620 cm^{-1} . Nous verrons plus loin que la réaction du diborane ou de l'alcool méthylique ne modifie ni leur position ni leur intensité. Il est donc permis de conclure qu'elles sont dues à des vibrations Si - O.

b_1 - bandes 1200, 1100 et 800 cm^{-1}

Le nombreux auteurs ont étudié les vibrations Si - O dans les composés siliciques cristallisés. BARRIOL (52), KRISHNAN (53), SAKSENA et NARAIN (54) ont déterminé leurs fréquences dans le quartz par la considération des éléments de symétrie de ce solide et des groupements SiO_2 qui le constituent. Une façon moins rigoureuse mais plus générale d'aborder le problème consiste à envisager les différentes variétés de silice comme résultant d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 . L'interprétation des spectres revient alors à rechercher, en premier lieu, les bandes d'absorption relevant de SiO_4 et communes à toutes les variétés et ensuite, les caractéristiques variant d'un échantillon à l'autre et provenant des différents types d'enchaînement des tétraèdres.

Le groupement SiO_4 isolé est constitué par un atome de silicium situé au centre d'un tétraèdre régulier formé par les quatre atomes d'oxygène. Il ne comporte, du fait de sa symétrie, que quatre modes de vibrations fondamentales : une vibration non dégénérée ν_1 , une doublement dégénérée ν_2 et deux triplement dégénérées ν_3 et ν_4 (voir *figure 11*). F. MATOSSI (55) a calculé les fréquences selon l'hypothèse des forces centrales. Les valeurs qu'il a obtenues sont en accord avec celles qui résultent des travaux de E. R. LIPPINCOTT et de ses collaborateurs (56).

$$\nu_1 = 770 \text{ cm}^{-1} \qquad \nu_3 = 924 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_2 = 260 \text{ cm}^{-1} \qquad \nu_4 = 450 \text{ cm}^{-1}$$

Seules, les vibrations ν_3 et ν_4 sont actives en infrarouge lorsque les tétraèdres sont isolés : la première correspond à une oscillation de l'atome central de silicium par rapport à un tétraèdre rigide, la seconde à un mouvement en flexion des liaisons Si - O qui éloigne deux atomes d'oxygène en même temps qu'il rapproche les deux autres, la particule de silicium restant immobile.

Cependant, lorsque les groupements SiO_4 constituent un solide, leur symétrie est susceptible de se modifier suivant la

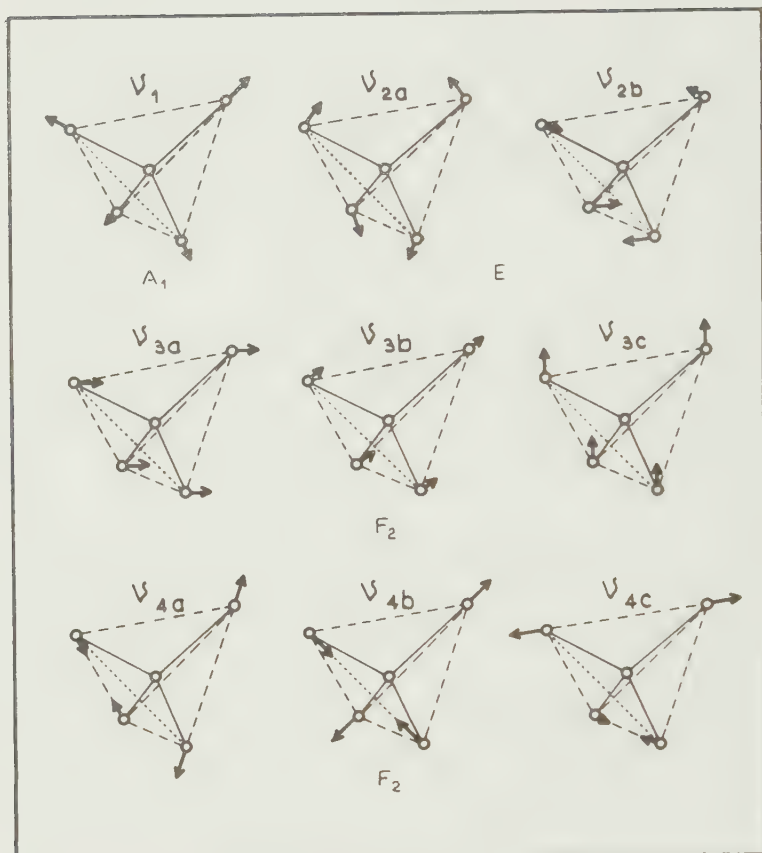


Fig. 11 - Vibrations normales du groupement SiO_4

manière dont ils sont reliés, de sorte que des vibrations normalement inactives, telles que la vibration de valence totalement symétrique ν_1 , peuvent donner lieu à une absorption du rayonnement infrarouge.

Il semble bien que l'on doive attribuer les bandes $1100 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ à la vibration ν_3 et la bande 800 cm^{-1} à la pulsation ν_1 . SCHAEFER et ses collaborateurs (57, 58, 59) imputent également

l'apparition d'une absorption à 800 cm^{-1} dans le spectre d'un très grand nombre de silicates à cette vibration ν_1 qui deviendrait active par suite de la déformation du groupement SiO_4 ou, plus probablement, de l'existence d'une chaîne fermée concernant trois ou six tétraèdres. Si cette dernière hypothèse s'avérait exacte, la présence de la bande 800 cm^{-1} dans le spectre des gels de silice signifierait l'existence d'une certaine structure cristalline.

Pour en préciser la nature, il suffirait de déterminer les différentes caractéristiques du spectre qui résultent du mode d'enchaînement particulier des tétraèdres et qui traduisent soit des interactions ou couplages entre vibrations soit la levée de certaines dégénérescences. Leur comparaison avec le spectre des diverses variétés cristallines de la silice serait alors d'une grande efficacité puisque les bandes ν_1 et ν_3 se décomposent de façon spécifique chez tous ces composés (60, 61, 62).

La médiocre qualité de nos spectres au-delà de $7,5\text{ }\mu$ ne permet malheureusement pas une telle étude. L'ouverture inhabituelle des fentes et le niveau élevé de l'amplification qui sont nécessaires pour travailler dans cette région particulièrement opaque ont pour conséquence une diminution du pouvoir séparateur de l'appareil et la présence d'un important bruit de fond. S'il est aisé, même dans ces conditions défavorables, de distinguer deux bandes aux environs de 1100 et 1200 cm^{-1} pour la vibration ν_3 , il est impossible d'en fixer la position avec quelque précision. Il serait par ailleurs pour le moins imprudent de tirer des conclusions de l'apparente unicité de la bande ν_1 à 800 cm^{-1} étant donnée la proximité des composantes que l'on est en droit d'attendre.

b_2 - bandes 1975 , 1865 et 1620 cm^{-1}

FRAISSARD (21) semble être le seul à avoir précédemment signalé l'existence de telles bandes dans le spectre des gels de silice.

Elles ont l'aspect de larges ondulations de forme très

arrondie. Comme nous l'avons indiqué plus haut, la bande 1620 cm^{-1} possède un épaulement du côté des petites longueurs d'onde qui s'estompe très rapidement dès que le solide est chauffé. Il doit être attribué, ainsi que nous le verrons plus bas, à la vibration en flexion des molécules d'eau présentes sur le gel.

Ces trois bandes sont situées à des fréquences nettement trop élevées pour qu'elles puissent être dues à des vibrations fondamentales de la liaison Si - O. Elles sont beaucoup plus certainement imputables à des harmoniques ou à des combinaisons de certaines de ces vibrations. Leur intensité, faible comparativement à celle des bandes 1200 , 1100 et 800 cm^{-1} , plaide en faveur de cette interprétation.

b_3 - discussion

Bien qu'elle n'ait pas permis d'en préciser la nature exacte, notre étude des bandes Si - O a montré qu'une structure cristalline semblerait exister dans les gels de silice. Cette conclusion peut paraître, de prime abord, incompatible avec les résultats acquis par de nombreux auteurs à la suite d'expériences de diffusion de Rayons X. En réalité, il ne faut pas perdre de vue que l'apparition d'une structure dans un diagramme R X nécessite la répétition, sans discontinuité, d'un ensemble ordonné sur une distance de plusieurs centaines d'Angströms au moins. De très petits domaines organisés suffisent au contraire pour que les vibrations des atomes traduisent le type d'enchaînement en spectrométrie infrarouge.

Nous avons vu que les gels de silice sont formés par un assemblage désordonné de particules élémentaires de très faibles dimensions. Il est donc possible de concevoir que ces dernières, dont le diamètre moyen est nettement inférieur à 200 Å dans le cas de nos trois échantillons (voir *chapitre I*), soient constituées, au moins partiellement, de petits domaines cristallisés non détectables sur les clichés RX.

Le traitement thermique du gel provoque un grossissement des agglomérats primaires et apporte sans doute une plus grande homogénéité dans leur constitution. Il en résulte une extension des zones organisées qui peuvent ainsi donner lieu, à partir d'une température suffisamment élevée, à un phénomène observable sur les diagrammes RX.

En définitive, et sous réserve, d'autres recherches tendant à définir le type exact de la structure, il est donc permis de penser que l'état des gels de silice n'est pas véritablement amorphe mais correspond plutôt à un assemblage désordonné de petits domaines organisés comprenant un nombre variable de tétraèdres SiO_4 reliés les uns aux autres selon un ordre d'enchaînement présentant une certaine régularité.

c - Bandes OH

L'examen des spectres de la *figure 10* indique que deux absorptions seulement subissent d'importantes modifications au cours du traitement thermique de l'échantillon : ce sont, d'une part la large bande qui se développe dans la région 3μ et d'autre part, l'épaulement qui apparaît au voisinage de 6μ sur le spectre des gels déshydratés à 100°C . Nous verrons par ailleurs que ces absorptions sont perturbées par l'action de réactifs tels que le diborane ou le méthanol. Ces observations nous amènent à les attribuer, compte tenu de leur position dans le spectre, la première à la *vibration de valence OH* de radicaux hydroxyles appartenant soit à des molécules d'eau, soit à des groupements silanols, la seconde à la *vibration en flexion* de l'eau moléculaire retenue par le gel.

Pour tenter d'obtenir des informations sur les processus de déshydratation et la structure superficielle des gels, nous avons étudié en détail l'évolution de ces bandes en fonction de la température de l'échantillon.

c₁ - bande 3 μ

- Evolution au cours du traitement thermique

Les spectres enregistrés à la température ordinaire, après traitement sous vide à différentes températures, sont reproduits sur la figure 12.

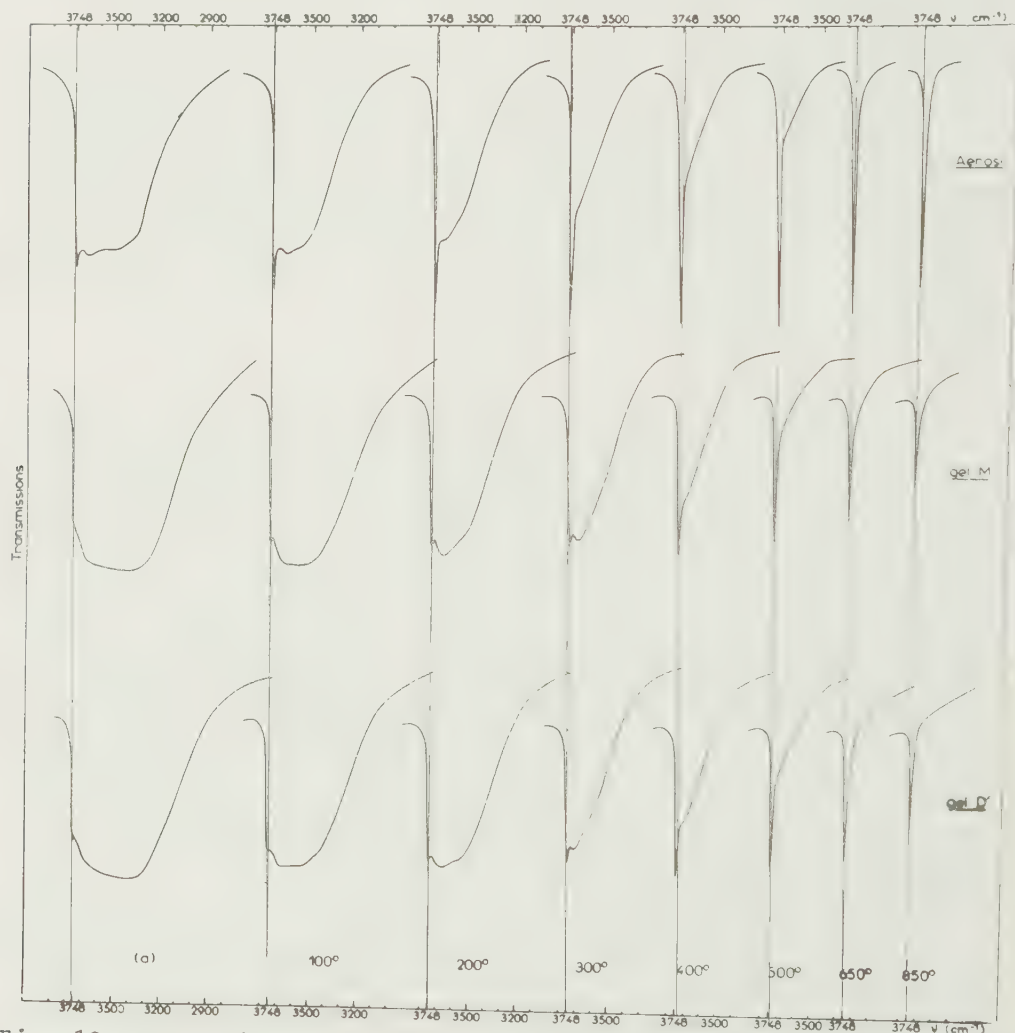


Fig. 12 - Evolution de la bande 3 μ en fonction de la température de déshydratation (les courbes a ont été obtenues en présence de l'atmosphère, avant tout traitement des échantillons).

Les courbes (a) ont été obtenues en présence de l'atmosphère avant tout traitement des échantillons. L'absorption est intense et s'étend depuis 3800 cm^{-1} jusqu'au delà de 2800 cm^{-1} . On observe, du côté des petites longueurs d'onde, un pic nettement dessiné à 3748 cm^{-1} pour l'Aérosil et un léger épaulement au niveau de cette fréquence sur le spectre des gels M et D'.

L'action du vide provoque dès la température ordinaire un développement notable de cette bande 3748 cm^{-1} . On note simultanément une importante diminution des autres absorptions : deux maximums se dessinent, l'un bien marqué à 3550 cm^{-1} , l'autre plus diffus aux environs de $3660\text{--}3680\text{ cm}^{-1}$.

Le chauffage de l'échantillon amène un effacement progressif des absorptions situées du côté des grandes longueurs d'onde : le maximum 3550 cm^{-1} s'estompe rapidement pour disparaître complètement à 300° C ; l'épaulement 3680 cm^{-1} , encore visible sur les spectres des gels déshydratés à 300° C , n'existe plus au-dessus de $400\text{--}450^\circ\text{ C}$. A partir de 600° C , seule subsiste la bande fine 3748 cm^{-1} . Son intensité qui a légèrement augmenté jusqu'à $200\text{--}300^\circ\text{ C}$ reste sensiblement stationnaire jusqu'à $500\text{--}600^\circ\text{ C}$. On constate ensuite qu'elle décroît lentement au fur et à mesure que la température s'élève jusqu'à 850° C .

- Interprétation

La structure complexe de la bande et son évolution au cours du traitement thermique de l'échantillon révèle qu'il existe plusieurs catégories de groupements hydroxyles sur le gel.

- bande 3748 cm^{-1}

Des bandes analogues, voisines de 3750 cm^{-1} , ont été observées par de nombreux auteurs dans les spectres de verres microporeux (64) ou de gels de silice (33, 45, 48, 63). Elles sont généralement attribuées à la vibration de valence fondamentale OH de groupements silanols "libres", c'est-à-dire ne présentant pas d'interaction avec des radicaux voisins.

Un certain nombre de considérations nous conduisent à admettre cette interprétation :

L'attribution à une vibration OH découle tout d'abord de la position de la bande dans le spectre infrarouge et ensuite, comme nous le verrons plus bas, de son comportement lorsque l'on fait réagir sur le solide des composés avides d'hydroxyles tels que le diborane.

L'absence d'une seconde bande de valence OH bien résolue, imputable à une vibration antisymétrique, la disparition dès 300°C de la seule absorption susceptible d'être attribuée à un mouvement en flexion de la molécule d'eau dans la région 6μ indiquent qu'il s'agit de groupements silanols et non de molécules H_2O .

La finesse relative de la bande (sa "demi-largeur" n'excède pas 8 cm^{-1}), sa fréquence élevée démontrent l'absence d'interaction avec les radicaux voisins.

On peut alors se demander avec MAC DONALD (48) pourquoi il n'apparaît pas de structure fine de rotation. Un rotateur libre, fixé sur une surface par l'une de ses extrémités, possède en effet le même spectre qu'un simple rotateur plan. A moins que l'angle SiOH ne soit égal à 180°C , on devrait donc observer, de part et d'autre de la bande 3748 cm^{-1} , une série de satellites dus aux variations simultanées des nombres quantiques de rotation et de vibration.

L'absence de ces bandes ne prouve cependant pas que le groupement SiOH soit linéaire car il est possible que la rotation libre des radicaux OH soit perturbée par des vibrations du squelette silicique sous-jacent ou même qu'elle soit totalement interdite pour quelque raison actuellement inconnue.

S'il était difficile de préciser ce dernier point, du moins pouvait-on espérer être fixé sur le bien fondé de la première hypothèse en enregistrant les spectres à basse température.

Nous avons effectué des essais à -196°C sur des échantillons d'Aérosil déshydratés à 800°C de façon que les abords de la bande 3748 cm^{-1} ne comportent pas d'absorptions susceptibles de gêner la mise en évidence d'une structure fine.

Comme il fallait s'y attendre (65), nous avons constaté que le refroidissement diminue la largeur de la bande 3748 cm^{-1} et augmente son intensité. Nous n'avons cependant jamais observé l'apparition d'absorptions nouvelles dans son voisinage.

Il semble donc que l'on doive rejeter l'idée d'une influence perturbatrice des vibrations du squelette, à moins qu'une température inférieure à celle de l'azote liquide ne soit nécessaire pour éliminer l'effet de ces vibrations.

Les deux explications proposées précédemment sont, en tout cas, plus satisfaisantes que l'hypothèse de l'existence de deux directions de valence à 180° C pour l'atome d'oxygène.

- bande $3300 - 3400\text{ cm}^{-1}$

Le large maximum que l'on observe au voisinage de $3300 - 3400\text{ cm}^{-1}$ sur le spectre des gels vierges en présence de l'atmosphère peut être attribué aux *vibrations de valence symétrique et antisymétrique de l'eau physiquement adsorbée* à la surface des échantillons, les deux bandes étant confondues du fait de leur largeur respective. L'existence d'une absorption analogue dans le spectre de l'eau liquide, l'évolution rapide de la bande sous la simple action du vide et son élimination complète pour des températures de l'ordre de $150 - 200^\circ\text{ C}$, le comportement semblable de la bande $6\text{ }\mu$ constituent de puissants arguments en faveur de cette interprétation.

- bandes 3550 et 3680 cm^{-1}

Ces bandes, qui subsistent après un traitement de l'échantillon à 200° C , ne peuvent provenir que de radicaux OH faisant partie de la structure du gel.

Le déplacement des fréquences par rapport à celles qui caractérisent les groupements silanols libres ou les molécules d'eau à l'état de vapeur montre que les radicaux en cause sont liés entre eux ou à d'autres groupements par des *liaisons hydrogène*. Par ailleurs, la présence de deux maximums distincts à 3550 et 3680 cm^{-1} implique l'existence de deux catégories au moins d'hydroxyles.

L'attribution de ces absorptions aux vibrations de

valence symétrique et antisymétrique de molécules d'eau qui ne quitteraient le gel qu'au-dessus de 200°C se heurte à l'obstacle majeur que constitue l'étagement des disparitions des deux maximums au cours du traitement thermique, étagement qui peut difficilement être expliqué par la seule différence d'intensité des deux types de bande. Bien que l'on ne puisse exclure complètement cette possibilité, il semble plus judicieux de considérer séparément les deux absorptions.

Différents auteurs (64) ont imputé l'épaulement 3550 cm^{-1} aux bandes non résolues d'eau moléculaire fixée sur le gel par des liaisons hydrogène. On peut remarquer que s'il en était ainsi, la bande 3550 cm^{-1} devrait disparaître avant les absorptions centrées à $3300 - 3400\text{ cm}^{-1}$ puisque la liaison hydrogène est d'autant plus forte que le déplacement des fréquences à partir de l'état libre est plus important. Il semble donc, sous réserve d'un examen détaillé de la région $6\text{ }\mu$ qui apparaît comme seule susceptible de fournir des renseignements certains en ce qui concerne la présence d'eau moléculaire, qu'une autre explication soit à rechercher.

MAC DONALD (48) considère que les bandes 3550 et 3680 cm^{-1} sont, toutes deux, dues à des groupements silanols superficiels liés entre eux par des ponts hydrogène. De telles liaisons peuvent en effet se développer de nombreuses manières à la surface du solide, soit entre hydroxyles assurant la réunion de plusieurs tétraèdres de silice de façon à former des anneaux plus ou moins importants, soit entre radicaux OH fixés sur deux sommets d'un même édifice SiO_4 , soit enfin entre groupements silanols appartenant à des tétraèdres différents et situés sur une même particule ou sur deux particules voisines. Il est, en outre, possible que les groupements silanols donnent naissance à des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des ponts siloxanes. L'existence de deux maximums distincts sur un fond continu d'absorption proviendrait alors de la prédominance de certains de ces modes d'interaction.

L'hypothèse est séduisante et rend parfaitement compte des phénomènes observés lors de la déshydratation thermique des gels. Elle ne résiste malheureusement pas à une confrontation avec les

résultats obtenus par l'action du diborane ou de l'alcool méthylique.

De récents travaux sur les échangeurs d'ions ont indiqué la présence de groupements $\text{SiO}^- \dots \text{OH}_3^+$ à la surface de plusieurs minéraux du groupe alunite - jarosite (66) et sur différents autres silicates lamellaires tels que les micas et les montmorillonites (67). Il est intéressant d'examiner s'il en est de même dans le cas des gels de silice. Pour cela, nous allons rechercher si les spectres présentent les bandes que l'on peut prévoir pour l'ion OH_3^+ , par des considérations de symétrie.

Deux structures sont possibles pour cet ion : l'une plane, analogue à celle de la molécule BF_3 , l'autre pyramidale, semblable à celle de NH_3 . En l'absence d'une détermination expérimentale précise, la règle énoncée par ZACHARIASEN (68) puis par SLATER (69) permet de choisir entre les deux modèles. Ces auteurs ont en effet montré que la forme d'équilibre d'un ion AX_n ne pouvait être plane que si les électrons périphériques des $(n + 1)$ constituants ioniques étaient en nombre juste suffisant pour assurer la distribution des gaz rares autour de chaque atome X. Dans le cas de l'ion hydronium, le nombre des électrons des couches externes est égal à $6 + (1 \times 3) - 1 = 8$ électrons, alors que la configuration de gaz rare pour chaque atome d'hydrogène ne nécessite qu'un total de 6 électrons. Il y a donc une grande probabilité pour que l'ion OH_3^+ ait une structure pyramidale.

Pour un tel modèle, on dénombre quatre vibrations fondamentales, toutes actives en infrarouge. On doit, par conséquent, s'attendre à ce que le spectre caractéristique des groupements $\text{SiO}^- \dots \text{OH}_3^+$ comporte deux bandes de valence symétrique et antisymétrique ν_1 et ν_3 au voisinage de 3μ et deux autres absorptions ν_2 et ν_4 dans des régions plus éloignées.

Nous avons vu plus haut que l'on ne peut attribuer deux bandes de valence OH des spectres des gels de silice à un même groupement. D'autre part, on ne trouve dans ces spectres aucune bande qui puisse correspondre aux absorptions ν_2 et ν_4 . Il en résulte que l'on doit considérer comme fort improbable l'existence d'ions OH_3^+ sur les gels.

Ce résultat, acquis dans l'hypothèse d'une structure pyramidale, resterait d'ailleurs valable si l'ion était plan car une

symétrie de type EF_3 impose également l'existence de deux bandes ν_2 et ν_4 .

Il ressort de ce qui précède que l'interprétation directe de la bande 3μ reste très incomplète. Les seuls résultats certains concernent l'attribution de la bande 3748 cm^{-1} à des groupements silanols superficiels libres et l'existence de plusieurs catégories de radicaux hydroxyles mettant en oeuvre des liaisons hydrogène.

Pour le reste, la diversité des possibilités ainsi que les imperfections inhérentes à chacune d'elles montrent bien la nécessité d'acquérir des informations complémentaires. L'étude de la bande 6μ semble tout d'abord pouvoir apporter quelques éclaircissements sur la présence éventuelle d'eau moléculaire au-dessus de 200° C et permettre ainsi de conclure définitivement au sujet de la bande 3550 cm^{-1} .

c_2 - bande 6μ

- Evolution au cours du traitement thermique

Les spectres enregistrés à la température ordinaire, après traitement sous vide des échantillons à des températures progressivement croissantes, sont reproduits sur la *figure 13*. Pour la clarté du graphique, nous avons supprimé les bandes de vibration-rotation de la vapeur d'eau atmosphérique, très intenses dans cette région.

On constate que les spectres des gels vierges en présence de l'atmosphère comportent une forte absorption centrée à 1630 cm^{-1} (*courbes a*).

L'action du vide à la température ordinaire élimine presque totalement cette bande : il ne subsiste alors qu'un épaulement sur le flanc de la bande SiO , 1620 cm^{-1} , à peine perceptible dans le cas de l'Aérosil.

Le chauffage des échantillons amène une diminution progressive de l'absorption. L'effet est observable jusqu'à

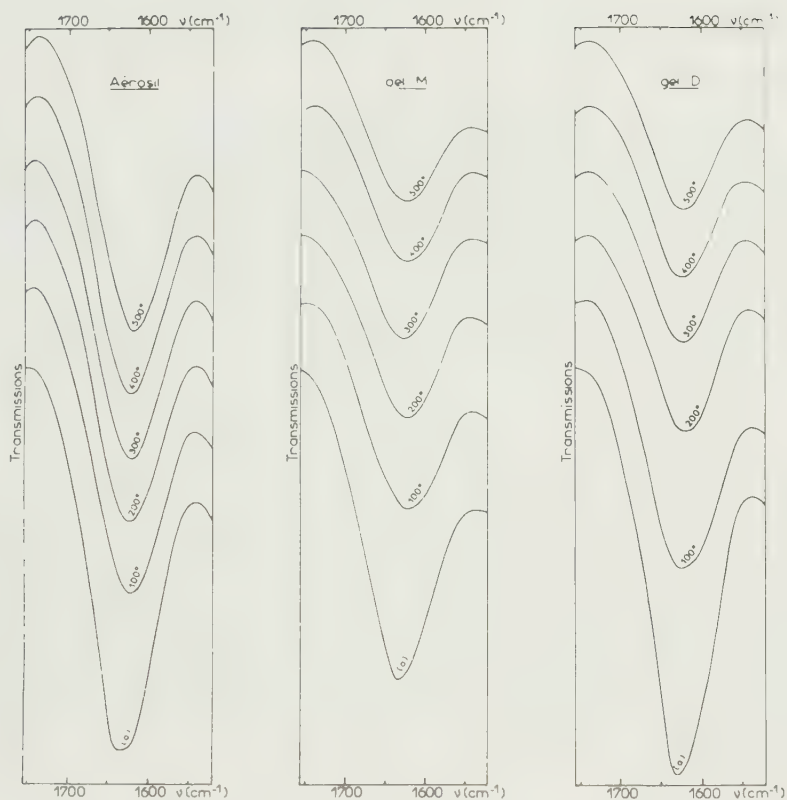


Fig. 13 - Evolution de la bande 6μ en fonction de la température de déshydratation (les courbes *a* ont été obtenues en présence de l'atmosphère, avant tout traitement des échantillons).

200 - 250 ° C. Au-delà de cette température, toutes les courbes sont pratiquement superposables, ce qui laisse supposer que la bande n'existe plus. Il n'est toutefois pas possible, compte tenu de sa forme étalée, de sa situation sur le flan d'une autre absorption et des perturbations apportées par l'eau atmosphérique, de déterminer la température exacte à laquelle elle disparaît.

- Interprétation

La position de la bande, son évolution au cours de la

déshydratation thermique des échantillons montrent qu'elle doit être attribuée à la *vibration en flexion de l'eau moléculaire* fixée sur le gel.

TATLOCK et ROCHOW (70) ont signalé que le spectre des molécules qui comportent un atome de silicium lié à deux hydroxyles présente également une bande dans la région 6μ . Le fait que cette même absorption soit observable pour les sels disodiques correspondants indique qu'elle n'est pas imputable à la vibration de déformation de groupements $\text{Si} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ mais probablement, comme la bande 1620 cm^{-1} des gels de silice, à un harmonique ou à une combinaison de certaines vibrations $\text{Si} - \text{O}$. En tout état de cause, la bande 1630 cm^{-1} ne peut relever de paires d'hydroxyles fixés sur un même atome de silicium, mais bien uniquement de molécules H_2O .

Le déplacement de la bande par rapport à celle de l'eau liquide est de faible amplitude et a lieu du côté des petites longueurs d'ondes ($\Delta\nu = + 10 \text{ cm}^{-1}$). Cette particularité signifie l'existence d'interactions légèrement plus fortes que dans l'eau liquide et traduit l'influence du solide sur les molécules adsorbées : contrairement à ce qui se produit dans le cas des vibrations de valence, c'est en effet par une *augmentation* des fréquences que se manifestent les liaisons intermoléculaires lorsqu'il s'agit de vibrations perpendiculaires analogues à celle de flexion de la molécule H_2O (51).

c₃ - Discussion

Il ressort de l'examen des spectres que le départ de l'eau physiquement adsorbée provoque simultanément la disparition quasi totale des bandes 6μ et $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ et une augmentation sensible de l'intensité de la bande 3748 cm^{-1} . Ceci confirme l'attribution que nous avons donnée à l'absorption $3300 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ et montre d'autre part que les molécules d'eau adsorbées présentent des interactions avec certains groupements silanols. Il faut noter cependant, et tout spécialement dans le cas de l'Aérosil, que de nombreux hydroxyles restent libres lorsque le solide est en présence de vapeur d'eau, de sorte qu'il est impossible de préciser

à ce stade de notre étude, si les molécules d'eau sont fixées sur les radicaux OH superficiels ou sur d'autres sites actifs du gel.

Le comportement de la bande 3 μ lors du traitement thermique des échantillons indique que ce sont les hydroxyles liés par des ponts hydrogène qui sont éliminés les premiers, les groupements silanols libres ne commençant à participer au processus de déshydratation qu'au-dessus de 650 - 700° C.

Pour faire apparaître plus nettement l'évolution de la bande au fur et à mesure que la température de dégazage du gel augmente, nous avons soustrait graphiquement, l'un à l'autre, les spectres successivement obtenus au cours des essais de déshydratation.

La *figure 14* montre, à titre d'exemple, comment nous avons procédé dans le cas de l'Aérosil, sur les spectres enregistrés après traitement du solide à 200 et 300° C. En renouvelant cette opération de proche en proche, pour chacun de nos échantillons, on a obtenu trois séries de courbes (*figure 15*) qui représentent exactement les modifications subies par la bande entre deux températures données.



Fig. 14 - Exemple de soustraction graphique des spectres obtenus à différentes températures de déshydratation (ici, différence entre les spectres de l'Aérosil enregistrés après dégazage à 200° et 300° C).

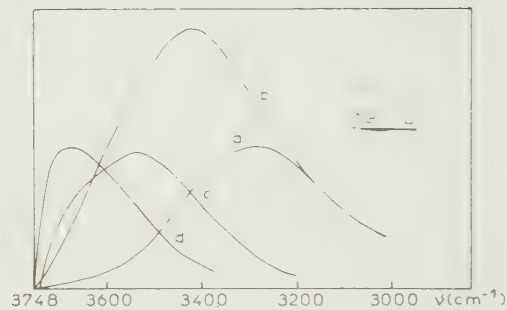
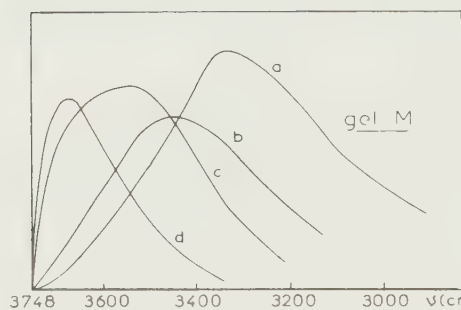
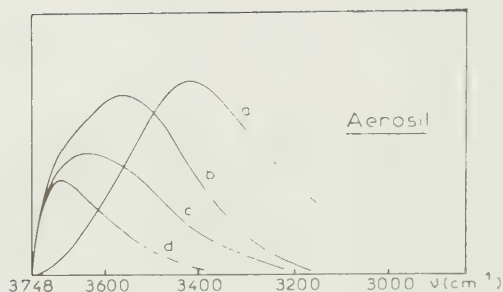


Fig. 15 - Courbes obtenues par soustraction graphique des spectres enregistrés après déshydratation des échantillons à différentes températures : 100 - 200° C (a) ; 200 - 300° C (b) ; 300 - 400° C (c) ; 400 - 500° C (d) (voir figure 14).

On constate immédiatement que ces courbes se décalent vers des fréquences de plus en plus élevées au fur et à mesure que la température augmente. Nous avons porté sur la figure 16 la fréquence de leur maximum en fonction de la température moyenne correspondante : les points représentatifs se répartissent sur trois courbes presque rectilignes qui n'ont probablement aucune signification absolue mais qui montrent bien que les hydroxyles sont d'autant plus difficiles à éliminer que leurs fréquences de vibration sont plus proches de 3748 cm^{-1} .

Ce résultat peut très facilement être expliqué si l'on admet que l'eau moléculaire est absente de la surface des gels

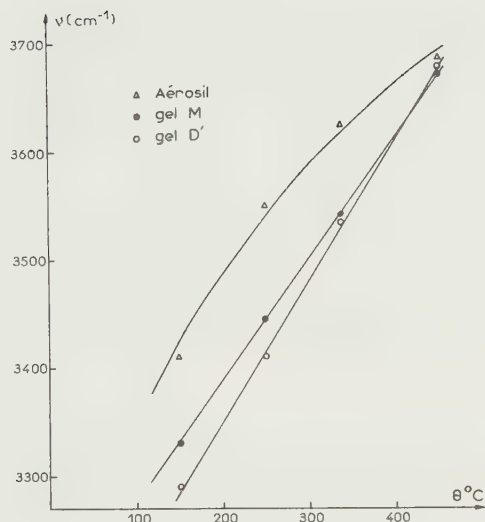


Fig.16 - Position dans l'échelle des fréquences des courbes obtenues par soustraction des spectres (voir fig.15), en fonction de la température moyenne correspondante.

au-dessus de 200° C. Dans cette hypothèse, les absorptions observées seraient dues à des groupements silanols liés les uns aux autres par des ponts hydrogène et la déshydratation s'effectuerait par suite de la condensation deux à deux des hydroxyles voisins. On comprend alors que cette condensation soit plus aisée pour les groupements proches, c'est-à-dire pour ceux qui mettent en oeuvre les interactions les plus fortes et, par conséquent, qui absorbent aux fréquences les plus faibles. A mesure qu'elle se poursuit, la déshydratation devient ainsi plus difficile puisque la distance mutuelle des hydroxyles augmente. Simultanément, la bande 3 μ se resserre contre la bande 3748 cm^{-1} .

Finalement, à 600 - 700 ° C, il ne subsisterait sur le gel que les groupements silanols libres, qui sont assez éloignés les uns des autres pour n'avoir pas réagi.

La lente diminution de l'intensité de la bande 3748 cm^{-1} que l'on observe à plus haute température signifie que l'agitation

thermique devient progressivement assez forte pour vaincre les contraintes qui résultent de la structure du solide. Le mouvement des tétraèdres peut alors permettre à des hydroxyles de venir au contact et de réagir. Il s'en suit une réorganisation du squelette silicique qui correspond probablement au frittage du gel.

La présence d'une bande 3748 cm^{-1} sur les spectres obtenus après un traitement à 850°C et plus encore, la poursuite du phénomène de déshydratation jusqu'à $1100 - 1150^\circ\text{C}$ mettent en évidence la très grande stabilité des groupements silanols libres.

L'hypothèse de la présence d'eau moléculaire dans la structure superficielle ou interne du gel se heurte à un obstacle qui paraît insurmontable au premier abord. Pour rendre compte de l'évolution de la bande $3\text{ }\mu$, il faudrait en effet admettre que les molécules qui quittent le gel les premières soient celles qui présentent les plus fortes liaisons hydrogène et, par conséquent, celles qui sont les plus solidement fixées au solide.

En réalité, et bien qu'il soit encore difficile d'apporter une explication, des phénomènes aussi inattendus ont déjà été observés. C'est ainsi que MAC DONALD (48), étudiant l'influence sur le spectre des gels de silice de l'adsorption de CH_3OCH_3 , a constaté que la large bande d'interaction se déplace progressivement vers des fréquences de plus en plus élevées au cours de la désorption.

Il est, par ailleurs, possible de concevoir que de l'eau moléculaire responsable de la bande 3550 cm^{-1} soit éliminée aux températures modérées, entre 200 et 300°C par exemple et que le processus par condensation se poursuive à plus haute température : le comportement de la bande $3\text{ }\mu$ serait, dans ce cas, identique à celui que l'on observe.

Le moyen le plus sûr de trancher la question serait d'examiner jusqu'à quelle température subsiste la bande $6\text{ }\mu$ puisque la présence de cette absorption peut être considérée comme une preuve de l'existence d'eau moléculaire.

Nous avons vu précédemment qu'il est malheureusement impossible de déterminer exactement quand la disparition de cette bande intervient : on peut seulement affirmer que c'est entre 150 et 350° C dans le cas de nos échantillons.

Ce résultat ne permet naturellement pas de préciser l'attribution des absorptions 3550 et 3680 cm^{-1} . Il montre néanmoins que l'eau est absente de nos gels au-dessus de 350° C. La déshydratation semble donc devoir s'effectuer, tout au moins à partir de cette température, exclusivement par un processus de condensation des hydroxyles.

D'autres études sont par ailleurs nécessaires pour préciser les mécanismes qui sont mis en oeuvre aux températures inférieures.

C - ETUDE QUANTITATIVE

L'étude précédente a montré qu'en plus des groupements silanols libres il existe sur les gels de silice plusieurs catégories d'hydroxyles liés les uns aux autres par des ponts hydrogène. L'examen qualitatif des spectres n'a cependant pas permis de préciser la nature de ces derniers ni même de distinguer ceux qui appartiennent à des groupements silanols de ceux qui constituent des molécules d'eau.

Nous avons alors recherché une méthode quantitative susceptible, tout à la fois, de *différencier* ces deux types de radicaux et d'en effectuer le *dosage*.

1. PRINCIPE DE LA METHODE

La méthode repose essentiellement sur une détermination de l'intensité des bandes de valence OH qui sont dues d'une part aux groupements silanols, d'autre part aux molécules d'eau et dont la superposition donne naissance aux absorptions que l'on

observe dans la région $2800 - 3900 \text{ cm}^{-1}$. Il s'agit donc d'évaluer la contribution des groupements de chaque espèce à l'intensité globale de la bande 3μ .

Soient I_0 et I les intensités du rayonnement de fréquence ν avant et après absorption par les groupements hydroxyles de l'échantillon. En supposant vérifiée la loi de BEER - LAMBERT, on a :

$$(I) \quad \log_{10} (I_0/I) = \left[\epsilon_{\nu}(\text{OH}, \text{SiOH}) \cdot C(\text{OH}, \text{SiOH}) + \epsilon_{\nu}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}) \cdot C(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}) \right] \cdot d$$

$C(\text{OH}, \text{SiOH})$ et $C(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ étant les concentrations des radicaux OH appartenant respectivement aux groupements silanols et aux molécules d'eau ; $\epsilon_{\nu}(\text{OH}, \text{SiOH})$ et $\epsilon_{\nu}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ leurs coefficients d'absorption pour la radiation de fréquence ν et d la longueur du parcours dans la substance absorbante.

Si on rappelle M la masse de l'échantillon, S l'aire de sa surface normale au rayonnement, $N(\text{OH}, \text{SiOH})$ et $N(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ les teneurs en hydroxyles de chaque espèce exprimées en mole/g, on peut écrire :

$$(II) \quad d \cdot C(\text{OH}, \text{SiOH}) = \frac{M \cdot N(\text{OH}, \text{SiOH})}{S}$$

$$(III) \quad d \cdot C(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}) = \frac{M \cdot N(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})}{S}$$

L'intégration membre à membre de la relation (I) conduit, compte tenu des équations (II) et (III) à la relation (IV) :

$$(IV) \quad D_m^{\text{OH}} = \frac{1}{S} \left[N(\text{OH}, \text{SiOH}) \cdot A(\text{OH}, \text{SiOH}) + N(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}) \cdot A(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}) \right]$$

en posant

$$(V) \quad D_m^{\text{OH}} = \int_{2800 \text{ cm}^{-1}}^{3900 \text{ cm}^{-1}} \log_{10}(I_0/I) d\nu$$

$$(VI) \quad A(\text{OH}, \text{SiOH}) = \int_{2800 \text{ cm}^{-1}}^{3900 \text{ cm}^{-1}} \epsilon_{\nu}(\text{OH}, \text{SiOH}) d\nu$$

$$(VII) \quad A(OH, H_2O) = \int_{2800 \text{ cm}^{-1}}^{3900 \text{ cm}^{-1}} \epsilon_v(OH, H_2O) dv$$

La quantité D_m^{OH} ainsi introduite n'est autre que la *densité optique, intégrée sur l'ensemble de la bande 3 μ et ramenée à l'unité de masse de l'échantillon*. $A(OH, SiOH)$ et $A(OH, H_2O)$ apparaissent comme les "*intensités absolues*" des différentes bandes associées aux deux types de radicaux : ce sont des constantes puisque les coefficients d'absorption ϵ_v ne dépendent que de la fréquence. Il résulte alors de la relation (IV) que la densité optique intégrée D_m^{OH} ne dépend, pour un gel donné, que des valeurs de $N(OH, SiOH)$ et $N(OH, H_2O)$, c'est-à-dire de l'état d'hydratation du solide.

On peut déterminer expérimentalement D_m^{OH} pour chaque température de déshydratation : une pesée de la pastille avant l'essai fournit la valeur de M et les spectres permettent, comme nous le verrons plus bas, de calculer l'intégrale.

Nous avons d'autre part évalué précédemment, pour chaque température de déshydratation, le nombre total $N(OH, 0)$ d'hydroxyles présents sur 1g de gel.

$$(VIII) \quad N(OH, 0) = N(OH, SiOH) + N(OH, H_2O)$$

Il est donc possible de construire la courbe (Γ) représentant les variations de D_m^{OH} et par conséquent de

$$\frac{1}{S} \left[N(OH, SiOH) \cdot A(OH, SiOH) + N(OH, H_2O) \cdot A(OH, H_2O) \right] \text{ en fonction de } N(OH, 0)$$

L'allure de cette courbe est facile à prévoir. On peut en effet admettre que c'est uniquement de l'eau présente sous forme moléculaire qui est évacuée aux basses températures de déshydratation : $\Delta N(OH, 0)$ désignant la diminution du nombre total des

hydroxyles entre deux températures voisines, on a alors :

$$\Delta N(\text{OH}, \text{SiOH}) = 0 \quad \text{et} \quad \Delta N(\text{OH}, \theta) = \Delta N(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$$

(r) sera rectiligne dans ce domaine et sa pente fournira la valeur du coefficient $A(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})/S$.

De même, seuls des groupements silanols sont responsables du processus de déshydratation aux températures très élevées. On a alors :

$$\Delta N(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}) = 0 \quad \text{et} \quad \Delta N(\text{OH}, \theta) = \Delta N(\text{OH}, \text{SiOH})$$

(r) sera par conséquent linéaire pour les faibles valeurs de $N(\text{OH}, \theta)$ et sa pente sera égale à $A(\text{OH}, \text{SiOH})/S$.

La portion de courbe qui reliera les deux segments de droite ainsi définis, correspondra alors à une élimination simultanée d'eau moléculaire et de groupements silanols.

Les coefficients $A(\text{OH}, \text{SiOH})/S$ et $A(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})/S$ étant connus, les équations (IV) et (VIII) permettent de calculer $N(\text{OH}, \text{SiOH})$ et $N(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ à partir de D_m^{OH} pour toute valeur de $N(\text{OH}, \theta)$, c'est-à-dire pour toute température de déshydratation.

2. APPLICATION

Le problème revient à évaluer la densité optique intégrée pour chaque état d'hydratation du solide.

Les spectres ne fournissent malheureusement pas directement les valeurs du rapport I_0/I qui figure dans l'expression de D_m^{OH} . Lorsqu'on utilise la technique du double-faisceau, les enregistrements ne donnent que le rapport I/I_1 , pour chaque radiation de fréquence ν , I et I_1 étant respectivement les intensités transmises par le faisceau-mesure et le faisceau-référence.

Il est toutefois possible d'atteindre le rapport I_0/I en remarquant que I_0 est, par définition, l'intensité du rayonne-

ment qui émergerait de l'échantillon s'il n'y avait pas absorption par les radicaux OH, autrement dit, si le gel avait été chauffé à une température suffisamment élevée pour que tous ces groupements soient éliminés : les valeurs de I_O/I_R sont donc fournies par le spectre du gel déshydraté à 1150° C.

En réalité, il n'est pas nécessaire d'atteindre cette température pour obtenir une bonne évaluation. Comme le montre la *figure 17* dans le cas de l'Aérosil, les spectres des gels traités à 500° C seulement permettent déjà de tracer, avec une précision très satisfaisante, la courbe (C) représentant les variations de I_O/I_R en fonction des fréquences : (C) s'écarte d'ailleurs généralement peu de la linéarité.

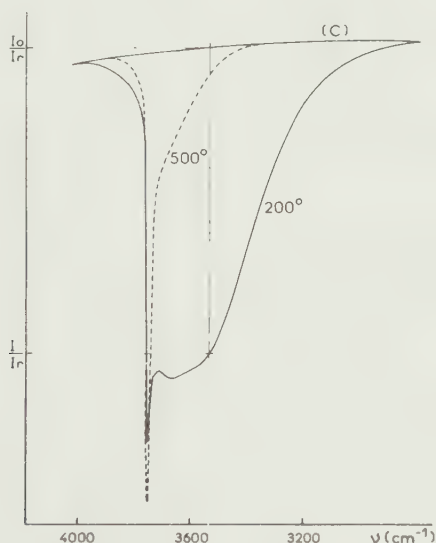


Fig. 17 - Détermination du rapport $I_O/I_R = f(\nu)$ (courbe C) à partir du spectre d'échantillons déshydratés à 500° C (cas de l'Aérosil)

On peut alors construire les courbes $\log_{10}(I_O/I) = f(\nu)$ sous la forme $\log_{10}(I_O/I_R)(I_R/I) = f(\nu)$ en lisant I/I_R sur le spectre et I_O/I_R sur la courbe (C) pour chaque fréquence ν . On procède ensuite à l'intégration par une mesure de surface et on obtient D_m^{OH} en divisant la valeur obtenue par la masse M de

l'échantillon.

3. RESULTATS

Nous avons appliqué la méthode aux trois séries de spectres enregistrés lors de la déshydratation thermique de nos différents échantillons (voir *fig. 12*).

Les courbes (Γ) représentant les variations de D_m^{OH} en fonction du nombre total d'hydroxyles $N(OH, \theta)$ sont tracées sur la *figure 18*.

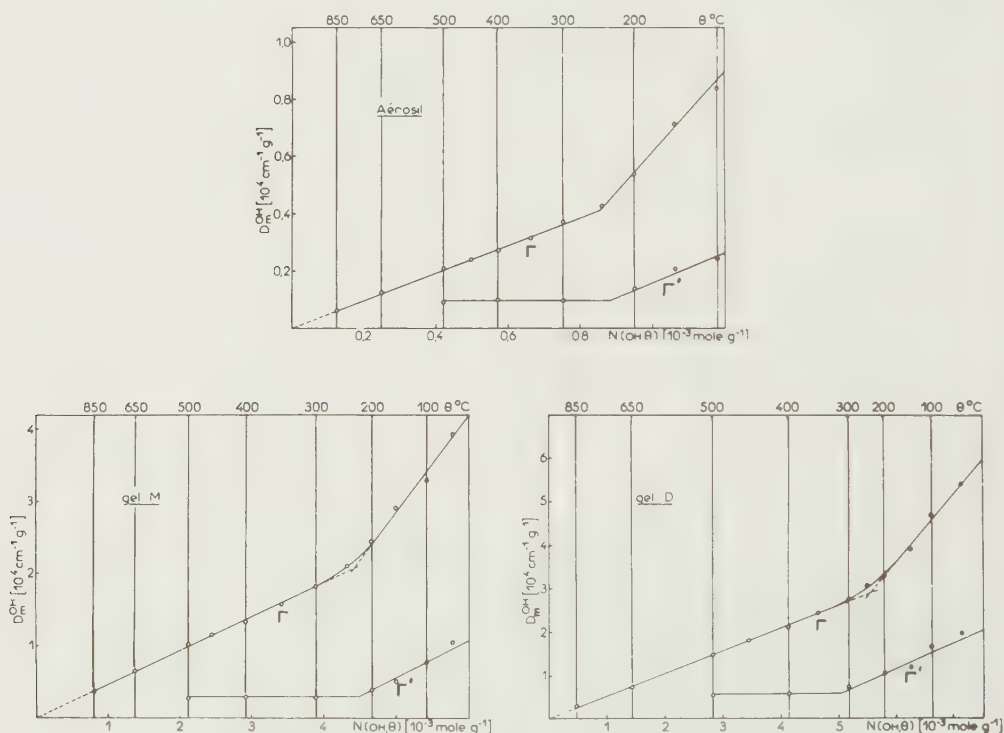


Fig. 18 - Courbes représentant les variations de D_m^{OH} en fonction de $N(OH, \theta)$. (Γ : bande 3μ , Γ' : bande 6μ).

Comme prévu, elles sont essentiellement constituées par deux segments de droites. Pour l'Aérosil, le domaine intermédiaire est pratiquement inexistant ; les deux parties rectilignes de la

courbe se coupent pour des valeurs de $N(OH,0)$ voisines de $0,86 \cdot 10^{-3}$ mole/g, c'est-à-dire pour une température de déshydratation de $240^{\circ} C$ environ. Il en résulte que c'est à peu près uniquement de l'eau présente sous forme moléculaire qui s'élimine au-dessous de $240^{\circ} C$. A cette température, il ne subsiste plus que des groupements silanols sur le gel : la déshydratation se poursuit alors par la condensation de ces derniers.

La détermination quantitative des deux types d'hydroxyles est très simple :

Au-dessus de $240^{\circ} C$, on a : $N(OH, SiOH) = N(OH, 0)$

$N(OH, H_2O) = 0$

Au-dessous de cette température : $N(OH, SiOH) = N(OH, 240)$

$N(OH, H_2O) = N(OH, 0) - N(OH, 240)$

avec $N(OH, 240) = 0,86 \cdot 10^{-3}$ mole/g

Les valeurs ainsi obtenues sont consignées dans le tableau VII.

Pour les deux autres gels, les graphiques présentent une courbe de raccordement pour les valeurs de $N(OH,0)$ comprises entre $4,67$ et $3,89 \cdot 10^{-3}$ mole/g (gel M) et entre $5,78$ et $5,17 \cdot 10^{-3}$ mole/g (gel D'), c'est-à-dire sensiblement, dans l'un et l'autre cas, pour des températures comprises entre 200 et $300^{\circ} C$.

La déshydratation s'effectue donc par le départ d'eau moléculaire aux températures modérées et par l'élimination de groupements silanols lorsque les gels sont fortement chauffés, les deux processus existant simultanément entre 200 et $300^{\circ} C$.

Nous avons calculé les nombres $N(OH, H_2O)$ et $N(OH, SiOH)$, pour chaque température de déshydratation, à l'aide des relations (IV) et (VIII), en remplaçant les coefficients $A(OH, SiOH)/S$ et $A(OH, H_2O)/S$ par leurs valeurs mesurées à partir des éléments linéaires des courbes (I). Les résultats sont rassemblés dans le tableau VII. Ils montrent en particulier que l'eau moléculaire est pratiquement absente du gel M au-dessus de $250^{\circ} C$ tandis qu'il faut atteindre $300^{\circ} C$ pour que l'élimination soit complète

$\theta(^{\circ}\text{C})$	AEROSIL		GEL M		GEL D'	
	$\text{N}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ ($10^{-3}\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\text{N}(\text{OH}, \text{SiOH})$ ($10^{-3}\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\text{N}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ ($10^{-3}\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\text{N}(\text{OH}, \text{SiOH})$ ($10^{-3}\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\text{N}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ ($10^{-3}\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$\text{N}(\text{OH}, \text{SiOH})$ ($10^{-3}\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
100	0,32	0,86	1,03	4,40	1,11	5,50
200	0,09	0,86	0,27	4,40	0,31	5,47
250	0,00	0,84	0,08	4,20	0,14	5,36
300	0,00	0,75	0,00	3,89	0,05	5,12
400	0,00	0,57	0,00	2,92	0,00	4,13
500	0,00	0,42	0,00	2,12	0,00	2,84
600	0,00	0,31	0,00	1,57	0,00	1,82
700	0,00	0,22	0,00	1,24	0,00	1,18
800	0,00	0,16	0,00	0,97	0,00	0,69
900	0,00	0,11	0,00	0,70	0,00	0,31
1150	0,00	0,00	0,00	-	0,00	-

Tableau VII - Teneurs des échantillons en hydroxyles appartenant à des Groupements silanols $\text{N}(\text{OH}, \text{SiOH})$ et à des molécules d'eau $\text{N}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ calculées à partir des courbes (Γ).

dans le cas du gel D', doté d'un système de pores plus étroits.

4. ETUDE DE LA BANDE 6 μ

Nous avons tenté de vérifier les conclusions précédentes en effectuant une étude quantitative de la bande 6 μ du gel.

Comme pour la bande 3 μ , il s'agissait essentiellement d'évaluer l'intensité de deux absorptions partiellement superposées, l'une indépendante du traitement thermique de l'échantillon et due à une vibration Si-O (bande 1620 cm^{-1}), l'autre, fonction de l'état d'hydratation du gel et relevant de la vibration en flexion des molécules d'eau présentes sur le solide (bande 1630 cm^{-1}).

La méthode que nous avons appliquée est analogue à celle qui a été mise en oeuvre pour la bande de valence OH.

On peut en effet montrer comme plus haut que la densité optique, ramenée à l'unité de masse du gel et intégrée sur l'ensemble des deux bandes, est liée aux teneurs $N(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ et $N(\text{Si-O}, 1620 \text{ cm}^{-1})$ du gel en hydroxyles appartenant à des molécules d'eau et en groupements Si-O responsables de la bande 1620 cm^{-1} par la relation (IX) :

$$(IX) \quad D_m^{\text{OH}} = \frac{1}{S} \left[A'(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}) \cdot N(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}) + A(\text{Si-O}, 1620 \text{ cm}^{-1}) \cdot N(\text{Si-O}, 1620 \text{ cm}^{-1}) \right]$$

$A'(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ et $A(\text{Si-O}, 1620 \text{ cm}^{-1})$ étant les "intensités absolues" pour la vibration en flexion des molécules H_2O et pour la vibration Si-O, 1620 cm^{-1} .

Si l'on porte D_m^{OH} en fonction du nombre total d'hydroxyles $N(\text{OH}, \theta)$, le point figuratif doit donc décrire, au fur et à mesure que la température de l'échantillon augmente, d'abord un segment rectiligne de pente $A'(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})/S$, aussi longtemps que la déshydratation s'effectue exclusivement aux dépens de l'eau moléculaire du gel ; ensuite un élément curviligne, lorsque s'ajoute au processus précédent une élimination de groupements silanols ; enfin, un autre segment rectiligne de pente nulle, quand toute l'eau moléculaire a été évacuée du solide.

A l'aide de la courbe (Γ') ainsi tracée, et compte tenu des équations (VIII) et (IX) il sera théoriquement possible de calculer $N(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ et $N(\text{OH}, \text{SiOH})$ pour toute température de déshydratation.

Nous avons évalué D_m^{OH} pour chaque état d'hydratation des gels en employant la même méthode que pour la bande 3μ et en prenant pour courbe référence I_0/I_r la tangente au spectre de part et d'autre de la bande d'absorption.

Les graphiques (Γ') obtenus pour nos trois échantillons sont représentés sur la *figure 18*. On constate que les points expérimentaux se répartissent effectivement au voisinage de deux segments de droite dont l'un est horizontal et l'autre doté d'une pente sensiblement identique sur les trois figures. La dispersion des résultats, qui s'explique aisément par l'imprécision du tracé des spectres dans la région 6μ et par l'intensité relativement faible de la bande étudiée, est malheureusement trop importante pour que la ligne intermédiaire entre les deux parties rectilignes puisse être précisée.

On est ainsi amené à négliger la courbure de cette portion des graphiques et à considérer que (Γ') est uniquement constituée par deux segments de droites : il en résulte une certaine erreur sur la détermination de $N(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ et $N(\text{OH}, \text{SiOH})$ pour les températures de déshydratation modérées.

Une comparaison entre les *tableaux VII et VIII* montre que les valeurs trouvées concordent néanmoins de façon très satisfaisante avec celles qui découlent de l'étude de la bande 3μ .

Ces résultats confirment la validité de la méthode que nous avons employée pour différencier quantitativement l'eau moléculaire des groupements silanols. Ils indiquent, par ailleurs, qu'il est préférable de s'adresser à la bande 3μ plutôt qu'à la bande 6μ pour effectuer cette détermination.

O(°C)	AEROSIL		GEL M		GEL D'	
	N(OH,H ₂ O) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	N(OH,SiOH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	N(OH,H ₂ O) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	N(OH,SiOH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	N(OH,H ₂ O) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	N(OH,SiOH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)
100	0,30	0,88	0,87	4,56	1,60	5,01
200	0,12	0,83	0,17	4,50	0,74	5,04
300	0,00	0,75	0,00	3,89	0,17	5,00
400	0,00	0,57	0,00	2,92	0,00	4,13
500	0,00	0,42	0,00	2,12	0,00	2,84
600	0,00	0,31	0,00	1,57	0,00	1,82

Tableau VIII - Teneurs des échantillons en hydroxyles appartenant à des groupements silanols N(OH,SiOH) et à des molécules d'eau N(OH,H₂O) calculées à partir des courbes (r')

Remarque 1 - En accord avec les équations (IV) et (IX), tous les échantillons de surface S donnée conduisent, pour un même gel, aux mêmes courbes (Γ) et (Γ'). On constate en effet que (Γ) et (Γ') ne dépendent ni de la masse de la pastille, ni de la pression sous laquelle elle a été frittée, au moins tant que cette pression reste inférieure à 700 kg/cm². Ce dernier point montre à nouveau (voir Chapitre II) que le frittage, effectué dans les conditions prévues par notre mode opératoire, ne modifie pas les propriétés du solide de manière appréciable.

Il apparaît, en outre, que les graphiques (Γ) et (Γ') sont des caractéristiques du gel, au même titre que sa surface spécifique B.E.T. ou que sa courbe de déshydratation.

Remarque 2 - La concordance des courbes expérimentales avec celles que laisse prévoir la théorie semble justifier les hypothèses que nous avons formulées au cours du calcul. Elle donne à penser, en particulier, que les groupements hydroxyles des gels de silice suivent bien la loi de BEER-LAMBERT.

Ce résultat paraît toutefois assez surprenant. Il conduit en effet à admettre que les interactions entre les groupements OH sont soit négligeables soit indépendantes de la concentration, puisque la loi exprime que l'absorption mesurée est égale à la somme d'absorptions identiques pour tous les radicaux de même espèce. Or, de très nombreuses observations ont indiqué qu'il existe des liaisons hydrogène entre les hydroxyles des gels qui n'ont pas été traités à des températures trop élevées, liaisons hydrogène dont la force varie certainement avec la concentration hydroxylique superficielle puisque la déshydratation s'effectue progressivement, au fur et à mesure que la température augmente.

De telles interactions se manifestent normalement par un déplacement de la fréquence des absorptions en même temps que par un accroissement de leur intensité et se traduisent, sur la formule de BEER-LAMBERT, par la présence d'un coefficient ϵ_v fonction de la concentration : dans ces conditions, les courbes (Γ) et (Γ') ne devraient donc pas comporter d'éléments linéaires dans les régions correspondant aux fortes valeurs de $N(\text{OH}, \theta)$.

On remarque effectivement sur la figure 18 que les points expérimentaux sont plus dispersés pour les températures de déshydratation inférieures à 200° C que pour le reste des courbes, de sorte que l'on peut penser que le tracé rectiligne moyen ne tient pas compte d'une certaine courbure du graphique réel. L'excellent alignement que l'on observe pour les températures élevées montre, par contre, que les interactions sont pratiquement inexistantes lorsque l'échantillon a été fortement chauffé : ceci est d'ailleurs confirmé par le resserrement de la bande 3 μ sur le pic 3748 cm⁻¹.

En tout état de cause, il convient de noter que les perturbations apportées par les liaisons hydrogène ne gênent en rien l'application de la méthode : il est probable que l'intégration de la relation (I) annule l'effet du déplacement des fréquences et

compense dans une certaine mesure l'écart à la loi de BEER-LAMBERT.

Remarque 3 - Connaissant la surface S des pastilles, on peut facilement calculer les "intensités absolues" $A(\text{OH}, \text{SiOH})$, $A(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ et $A'(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ à partir des coefficients $A(\text{OH}, \text{SiOH})/S$, $A(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})/S$ et $A'(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})/S$ mesurés sur les courbes (r) et (r').

Les valeurs obtenues pour chacun de nos trois échantillons sont consignées dans le *tableau IX*.

	Aérosil	gel M	gel D'
$A(\text{OH}, \text{SiOH})$ ($10^6 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}$)	8,7	8,3	9,2
$A(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ ($10^6 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}$)	24,8	24,4	28,3
$A'(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ ($10^6 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}$)	9,4	9,1	10,2

Tableau IX - Valeurs des intensités absolues déduites des courbes (r) et (r')

On constate que $A(\text{OH}, \text{SiOH})$ reste voisin de $8,75 \cdot 10^6 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}$, $A(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ de $25,8 \cdot 10^6 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}$ et $A'(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ de $9,55 \cdot 10^6 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{cm}$, les écarts par rapport à ces chiffres moyens étant toujours inférieurs à 10 %.

Ces résultats révèlent l'identité de nature des hydroxyles des différents gels de silice que nous avons étudié : les groupements silanols sont les mêmes quel que soit l'échantillon considéré et les interactions possibles varient peu d'un produit à l'autre.

Il importe cependant de souligner que si $A(\text{OH}, \text{SiOH})$ et $A'(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ représentent exactement les "intensités absolues" de la vibration de valence OH des groupements silanols libres et de la vibration en flexion des hydroxyles appartenant aux molécules H_2O présentes sur le gel, le coefficient $A(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$ fait intervenir non seulement les vibrations de valence des molécules d'eau, mais également les modifications apportées par ces molécules à l'absorption des radicaux OH sur lesquels elles se trouvent éventuellement fixées.

Remarque 4 - Le calcul sur lequel repose l'exploitation quantitative des spectres n'est valable que si l'épaisseur de la pastille est parfaitement uniforme. Il est intéressant d'examiner si la méthode permet d'atteindre le résultat lorsque l'on utilise un échantillon présentant des défauts d'homogénéité. Supposons par exemple que la pastille ait une épaisseur d_1 en certaines régions et d_2 en d'autres. Avec les notations habituelles, on a :

$$M = m_1 + m_2$$

$$S = s_1 + s_2$$

m_1 et m_2 représentant respectivement les masses des ensembles d'éléments d'épaisseur d_1 et d'épaisseur d_2 et s_1 et s_2 les aires des régions correspondantes, à la surface de la pastille.

On peut écrire la loi de BEER-LAMBERT pour les intensités I_{o1} et I_{o2} qui tombent sur les deux zones de l'échantillon. Il vient, en utilisant les symboles simplifiés suivants :

$$\epsilon_1 = \epsilon(\text{OH}, \text{SiOH}) \quad N_1 = N(\text{OH}, \text{SiOH})$$

$$\epsilon_2 = \epsilon(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}) \quad N_2 = N(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})$$

$$I_1 = I_{o1} 10^{(\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2) \frac{m_1}{s_1}}$$

$$I_2 = I_{o2} 10^{(\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2) \frac{m_2}{s_2}}$$

En exprimant que $I_o = I_{o1} + I_{o2}$

et $I = I_1 + I_2$

et en tenant compte des relations :

$$\frac{I_{o1}}{s_1} = \frac{I_{o2}}{s_2} = \frac{I_o}{S}$$

qui expriment que I_{o1} et I_{o2} sont proportionnelles aux aires des surfaces correspondantes, on obtient finalement, après développement en série et intégration :

$$(X) \quad D_m^{\text{OH}} = (D_m^{\text{OH}})_o + \frac{1,15}{M \cdot S} \left[\frac{m_1^2}{s_1} + \frac{m_2^2}{s_2} + \frac{M^2}{S} \right] \int_{2800\text{cm}^{-1}}^{3900\text{cm}^{-1}} (\epsilon_1 N_1 + \epsilon_2 N_2)^2 dv + \dots$$

Dans cette relation, $(D_m^{\text{OH}})_o$ représente la valeur que prendrait D_m^{OH} si la pastille était d'épaisseur uniforme $d = (d_1 s_1 + d_2 s_2)(1/S)$, c'est-à-dire $d = M(1/S \cdot D)$, D étant la densité de la pastille.

La différence $\Delta = D_m^{\text{OH}} - (D_m^{\text{OH}})_o$ apparaît donc comme la mesure de l'erreur due à l'hétérogénéité.

Nous avons calculé une valeur approchée de l'écart relatif E_r

$$E_r = \frac{D_m^{OH} - (D_m^{OH})_0}{(D_m^{OH})_0}$$

en nous limitant au premier terme E_{or} :

$$E_{or} = \frac{\frac{1,15}{M} \int_{2800 \text{ cm}^{-1}}^{3900 \text{ cm}^{-1}} (\epsilon_{1N_1} + \epsilon_{2N_2})^2 dv}{\int_{2800 \text{ cm}^{-1}}^{3900 \text{ cm}^{-1}} (\epsilon_{1N_1} + \epsilon_{2N_2}) dv} \left[\frac{m_1^2}{s_1} + \frac{m_2^2}{s_2} + \frac{M^2}{S} \right]$$

Les intégrales figurant dans cette expression ont été évaluées à partir des spectres, selon une méthode analogue à celle qui a été utilisée pour le calcul D_m^{OH} .

Il ressort des résultats que E_{or} reste toujours très petit. C'est ainsi que pour l'Aérosil, il serait égal à 4/1000 si l'épaisseur de la pastille était diminuée du tiers sur la moitié de sa surface et il ne dépasserait pas 10 %, dans le cas extrême où la moitié de la surface ne comporterait que des trous exempts de gel.

Des valeurs voisines ont été obtenues avec nos autres échantillons.

On peut donc penser que la série écrite au second membre de la relation (X) est très rapidement convergente et que l'écart de D_m^{OH} par rapport à $(D_m^{OH})_0$ demeure dans des limites acceptables tant que les défauts de l'échantillon ne sont pas trop importants.

L'expérience confirme cette conclusion : des essais effectués sur des pastilles présentant des imperfections de surface ont conduit à des courbes (r) identiques à celles qui étaient obtenues à l'aide de pastilles d'épaisseur bien uniforme.

Il en résulte que la méthode peut être valablement utilisée même lorsque les échantillons ne sont pas parfaitement homogènes, ce qui augmente considérablement son domaine d'application, compte tenu de la difficulté d'obtenir des pastilles de bonne qualité avec certains matériaux.

Il semble d'ailleurs qu'elle puisse être étendue à l'étude de composés minéraux hydratés autres que les gels de silice.

IV - CONCLUSION

L'étude quantitative des spectres, complétant leur examen qualitatif, a montré qu'il ne subsiste qu'une très petite quantité d'eau sur nos échantillons après un traitement sous vide d'une durée de 8 heures à 200° C. Cette eau moléculaire quitte rapidement le solide dès que la température s'élève, de sorte qu'elle est totalement absente de nos produits au-dessus de 250 à 300° C.

Ce résultat conduit à penser que la bande 3550 cm^{-1} est essentiellement due à des molécules H_2O puisque l'épaulement que l'on observe sur les spectres à cette fréquence disparaît pour des températures voisines de 300° C.

A la suite de l'étude de la déshydratation thermique des gels de silice, on peut donc considérer que trois types au moins de radicaux OH font partie de la structure de ces corps, correspondant chacun à une bande déterminée dans le spectre infrarouge.

Une première catégorie (bande 3550 cm^{-1}) est constituée par de l'eau moléculaire qu'un chauffage modéré de l'échantillon à 250-300° C suffit à évacuer.

Une deuxième classe (bande 3748 cm^{-1}) comprend des groupements silanols "libres", c'est-à-dire indépendants les uns des autres : leur élimination ne commence qu'à 650° C environ et se poursuit jusqu'à 1150° C.

Des hydroxyyles d'un troisième type sont responsables de la bande 3680 cm^{-1} . Peu d'informations ont pu être recueillies à leur sujet. Il est toutefois permis de déduire de l'évolution des spectres qu'ils doivent participer au processus de déshydratation dans le domaine intermédiaire de température, entre 200 et 600° C.

A ce stade de notre travail, il s'agissait donc essentiellement de préciser la nature de ces derniers groupements, de

déterminer s'il n'existe pas, sur les gels, des hydroxyles autres que ceux précédemment envisagés et enfin de localiser les différents radicaux soit à la surface soit dans la masse même du solide.

Il convenait par ailleurs d'étudier les groupements qui résultent de la déshydratation des produits.

Nous avons abordé ces problèmes en faisant réagir sur les gels divers agents tels que le diborane, l'alcool méthylique et l'eau.

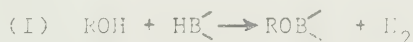


CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ACTION DU DIBORANE

I - INTRODUCTION

On sait que le diborane réagit très facilement avec les composés qui comportent des hydroxyles en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène :



La réaction (I) peut se *reproduire plusieurs fois* de sorte que chaque molécule B_2H_6 met en jeu un nombre d'atomes d'hydrogène qui dépend en particulier de facteurs stériques et de la mobilité des molécules en présence et qui peut être atteint expérimentalement par le rapport R :

$$R = \frac{\text{nombre de moles de } H_2 \text{ libérées}}{\text{nombre de moles de } B_2H_6 \text{ consommées}}$$

On pouvait penser que l'étude de l'action de ce gaz sur les gels de silice fournirait des renseignements sur les groupements hydroxyles de ces solides.

Les premières tentatives en ce sens ont été effectuées par SHAPIRO et WEISS (27,71). Après avoir vérifié que l'eau physiquement adsorbée à la surface des gels se comporte comme de l'eau liquide et conduit à un rapport $R = 6$ lorsque la réaction a lieu à $-23^\circ C$, ces

auteurs constatent que R prend la valeur 2 quand on opère à cette même température sur des gels préalablement déshydratés à 150°C sous vide et que le rapport augmente régulièrement lorsqu'on élève la température de l'échantillon après la réaction. Ils expliquent ces résultats en supposant que le diborane se dissocie en deux radicaux BH_3 et réagit à -23°C sur les groupements silanols présents à la surface du gel selon le schéma (II) :



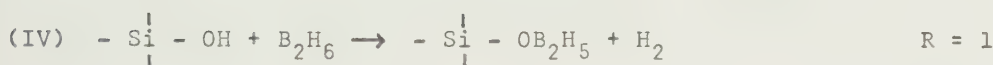
Le dégagement supplémentaire d'hydrogène observé lors du chauffage de l'échantillon après la réaction serait dû à une continuation de l'hydrolyse, des radicaux OH précédemment inaccessibles pouvant participer à la réaction lorsque la température augmente.

SHAPIRO et WEISS concluent que la réaction du diborane démontre l'absence d'eau moléculaire à la surface des gels qui ont été déshydratés à 150°C et qu'elle constitue de plus une méthode aisée de dosage des hydroxyles superficiels par la simple mesure du volume d'hydrogène dégagé.

IMELIK et ses collaborateurs (19,20), poursuivant les travaux précédents, étudient les variations du rapport R en fonction de la température de déshydratation des gels. Ils observent qu'il est égal à 2 lorsque ces solides ont été chauffés à des températures modérées et qu'il prend une valeur égale à 1 lorsqu'ils ont été portés à haute température, le domaine intermédiaire s'étendant sur une centaine de degrés au voisinage de 400-600°C dans le cas général.

Par comparaison avec le comportement de composés cristallisés (72) et en accord avec une étude de la réaction effectuée par spectrométrie infrarouge (73), ces auteurs estiment que lorsque le rapport R est égal à 2 des molécules d'eau retenues à la surface dissocient les molécules B_2H_6 et réagissent selon le schéma (III) sur

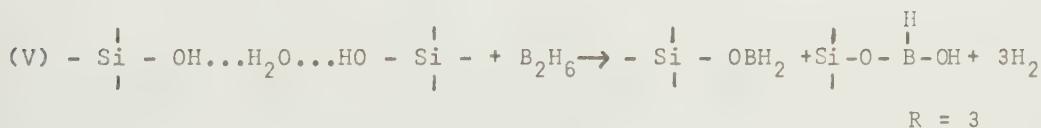
les radicaux BH_3 et qu'au contraire, ce sont les hydroxyles directement liés aux atomes de silicium qui réagissent, sans dissocier les molécules, lorsque R prend la valeur 1 (schéma IV).



IMELIK et ses collaborateurs concluent donc à la *présence d'eau moléculaire* à la surface des gels de silice jusqu'à des températures pouvant atteindre 500-600°C.

Comme on le voit, SHAPIRO et WEISS d'une part, IMELIK et ses collaborateurs d'autre part, admettent des processus réactionnels très différents et en déduisent des informations contradictoires en ce qui concerne l'eau de constitution des gels.

On peut d'ailleurs faire observer que d'autres mécanismes que ceux qui ont été envisagés sont susceptibles de rendre compte des résultats expérimentaux de ces auteurs et n'en conduisent pas moins à des conclusions opposées aux leurs. C'est ainsi que STÖBER (22) remarque que les rapports qui ont été enregistrés par SHAPIRO et WEISS après chauffage de l'échantillon, peuvent s'expliquer très simplement par la réaction du diborane sur des groupements superficiels constitués par une molécule d'eau liée à deux groupements silanols par des ponts hydrogène (schéma V).



D'un autre côté, on peut aisément comprendre la variation de R en fonction de la température du prétraitement de l'échantillon sans faire, comme IMELIK, intervenir de l'eau moléculaire. Il suffit en effet de considérer que les molécules de diborane sont capables de réagir, sans dissociation préalable, sur deux groupements silanols voisins ($R = 2$), lorsque la densité superficielle de ces groupements est grande, c'est-à-dire pour les températures de déshydratation modérées et qu'au contraire, elles ne peuvent réagir qu'avec un seul site ($R = 1$), lorsqu'il ne subsiste sur le gel que des hydroxyles éloignés les uns des autres par suite de l'élimination des OH les plus proches au cours du processus de déshydratation par condensation.

Devant la multiplicité des mécanismes possibles et la divergence des conclusions qui en découlent, il nous a paru indispensable de reprendre l'étude de la réaction en nous efforçant d'apporter des éléments nouveaux susceptibles de préciser les processus mis en jeu et d'en déduire, si possible, des renseignements sur la structure des gels de silice.

Nous avons abordé le problème par une *étude chimique* pour établir de façon précise la stoechiométrie de la réaction en fonction de la température de déshydratation des gels et procéder au dosage des hydroxyles accessibles au réactif. L'action du diborane *partiellement deutéré* nous a ensuite donné des informations sur les produits de réaction fixés sur le solide. Une étude par *spectrométrie infrarouge* nous a enfin permis de déterminer les différents groupements chimisorbés au cours de la réaction.

II - PREPARATION DU DIBORANE

Le réactif a été obtenu selon la méthode préconisée par SHAPIRO (74) en faisant réagir de l'alumino-hydrure de lithium sur

une solution étherée anhydre de trifluorure de bore.

La technique expérimentale a été décrite en détail par SCHLESINGER (75).

Le diborane ainsi préparé est extrêmement pur. Il subit malheureusement durant son stockage une lente décomposition avec formation d'hydrogène et de composés homologues supérieurs : il est donc nécessaire de procéder à une purification avant usage. Pour cela, on condense avant chaque essai une certaine quantité de gaz à -195°C et on évacue l'hydrogène résiduel par pompage jusqu'à obtention d'un vide de 10^{-4} mm de mercure. On effectue ensuite une distillation en rejetant les fractions de tête et de queue.

Des contrôles périodiques par spectrométrie infrarouge ont montré que le diborane obtenu était exempt d'impuretés à la précision des mesures près.

III - ETUDE CHIMIQUE

Nous avons déterminé le rapport R définissant la stoechiométrie de la réaction en mesurant le volume d'hydrogène dégagé en fonction du volume de diborane consommé pour différentes températures de déshydratation préalable de l'échantillon.

1. MODES OPERATOIRES

L'appareil utilisé est schématiquement représenté sur la figure 19.

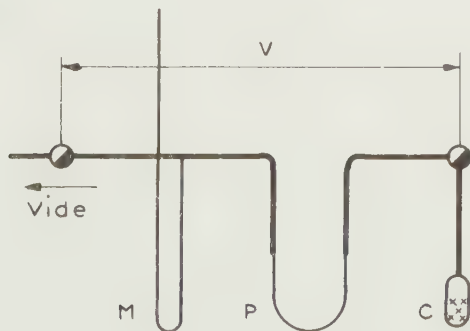


Fig. 19 - Schéma de l'appareil de réaction.

L'échantillon de gel (1g environ) est déshydraté avant chaque essai sous un vide de 10^{-4} mm Hg pendant 8 heures à une température comprise entre 150 et 900°C. Une quantité de diborane, déterminée par une mesure de pression dans le volume V connu, et choisie suffisamment petite pour qu'elle soit entièrement consommée dans la réaction, est introduite dans la cellule C contenant le gel, par condensation du gaz à - 196°C. La cellule est ensuite réchauffée à la température ordinaire. Après 48 heures de contact, on met l'enceinte-laboratoire en communication avec le volume V. La quantité d'hydrogène dégagée est donnée directement par la pression du système compte tenu du "volume mort" de la cellule.

On s'assure en fin d'essai que la réaction a bien été complète en vérifiant qu'il ne se condense pas de diborane lorsqu'on refroidit le piège P à - 196°C et qu'un chauffage de l'échantillon à 70°C ne provoque aucun dégagement gazeux. Dans le cas contraire, on recommence l'essai en introduisant une quantité plus petite de réactif.

On suit d'autre part la variation du rapport R en fonction du degré d'avancement de la réaction en faisant réagir successivement sur le même échantillon de petites quantités de diborane et en notant les valeurs correspondantes de R. Ces essais sont poursuivis jusqu'à ce que le volume total de réactif introduit soit presque égal au maximum pouvant réagir.

Le mode opératoire précédent présente l'avantage d'éviter toutes les difficultés qui proviendraient de l'existence de *diborane résiduel* en fin de réaction. Dans ces conditions en effet, le diborane présent dans la phase gazeuse et celui qui est physiquement adsorbé à la surface du gel entraîneraient un nombre beaucoup plus important de manipulations délicates pour la détermination des quantités de gaz ayant effectivement participé à la réaction. L'erreur commise sur R serait augmentée, surtout lorsque la température de déshydratation est élevée et nous verrons l'importance d'une détermination précise de R dans ce cas.

Cependant, l'obtention de certains résultats tels que le volume total d'hydrogène qui peut être dégagé ou la quantité de diborane susceptible d'être désorbé, nécessite la saturation du gel par le réactif. Nous avons donc mis en oeuvre un second mode opératoire qui conduit à des valeurs de R *moins précises* mais apporte par ailleurs de *nombreux renseignements* fort précieux.

Un large excès connu de diborane est introduit dans la cellule C contenant un échantillon de gel préalablement déshydraté. Au bout de 48 heures de contact à la température ordinaire, on met en communication la cellule avec le volume V. On isole ensuite V dont le contenu gazeux est dosé par une mesure de pression avant et après la séparation des constituants par condensation du diborane à -196°C dans le piège P.

Les quantités d'hydrogène dégagé et de diborane présent en excès dans la phase gazeuse sont déduites de ces résultats, compte-tenu du "volume mort" de la cellule C. Ce dernier est mesuré à l'hélium en fin d'expérience.

La durée de contact de 48 heures n'étant généralement pas suffisante pour que le gel soit saturé, on recommence l'ensemble de ces opérations jusqu'à ce que le dégagement d'hydrogène observé soit nul.

Enfin, on suit, en fonction du temps, la désorption du diborane qui est produite après la réaction par l'action du vide sur l'échantillon, en recueillant le gaz dans le piège P maintenu à -196°C et en le dosant à intervalles réguliers par une mesure de pression dans le volume V.

2. RESULTATS

On constate que le rapport R, déterminé par le premier mode opératoire, varie en fonction de la température de prétraitement des gels. Il *décroît progressivement* de 3,70 à 0,52 pour le gel M et de 2,76 à 0,50 pour l'Aérosil lorsque la température de déshydratation s'élève de 200 à 900°C , sans que rien, contrairement aux résultats de NACCACHE et IMELIK, ne particularise les valeurs $R = 2$ ou $R = 1$ (tableaux X et XI).

Pour une température de dégazage donnée, le rapport ne dépend pratiquement pas de la quantité de diborane qui a réagi. C'est ainsi que les rapports R_1 , R_2 , R_3 calculés pour chacune de trois injections successives de réactif sur le même échantillon de gel M sont constantes à moins de 7 % près (tableau X).

Si on soumet à l'action du vide un échantillon qui vient de réagir avec un excès de diborane jusqu'à ce que la réaction soit to-

tale, on observe une désorption de diborane. La courbe cinétique présente deux domaines distincts : le dégagement, important dans les premières minutes, devient au bout d'une demi-heure extrêmement lent et se poursuit pendant plus de 48 heures à la température ordinaire (*figure 20*).

θ déshyd. ($^{\circ}\text{C}$)	200	300	400	500	600	700	800	900
R_1	3,73	2,85	2,08	1,74	1,33	0,94	0,82	0,59
R_2	3,65	2,78	2,11	1,72	1,32	0,99	0,82	0,55
R_3	3,71	2,78	2,13	1,75	1,38	0,97	0,77	0,57
R moyen	3,70	2,80	2,11	1,74	1,35	0,97	0,80	0,57
$n_D^{\text{exp.}}$ ($10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$)	0,07	0,34	0,56	0,63	0,68	0,75	0,81	0,85
$n_D^{\text{calc.}}$ ($10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$)	0,07	0,33	0,58	0,65	0,75	0,95	1,00	1,02
$n_D'^{\text{calc.}}$ ($10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$)	-0,75	-0,46	-0,06	0,15	0,36	0,64	0,75	0,85
$N(\text{OH}, \text{B}_2\text{H}_6)$ ($10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$)	3,27	3,10	2,62	1,99	1,50	1,21	0,99	0,68
$N(\text{OH}, \theta)$ ($10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$)	4,67	3,89	2,92	2,12	1,57	1,24	0,97	0,70

Tableau X - Résultats relatifs au gel II

θ déshyd. (°C)	200	300	400	500	600	700	800	900
R	2,76	2,40	2,11	1,70	1,32	1,01	0,72	0,50
$n_D^{exp.}$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,07	0,10	0,11	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15
$n_D^{calc.}$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,07	0,09	0,11	0,13	0,15	0,17	0,17	0,18
$n_D^{calc.}$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	-0,10	-0,05	-0,01	0,03	0,08	0,11	0,13	0,15
$N(OH_S, B_2H_6)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,62	0,55	0,47	0,38	0,30	0,22	0,15	0,11
$N(OH, \theta)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,95	0,75	0,57	0,42	0,31	0,22	0,16	0,11

Tableau XI - Résultats relatifs à l'Aérosil

Cette deuxième phase est cependant considérablement abrégée par une élévation même modérée de la température. C'est ainsi qu'elle est réduite à 2 heures lorsque l'échantillon est maintenu à 70°C, sans pour autant que le volume de gaz dégagé ne soit modifié. Les valeurs du rapport R calculées à la fin de l'essai sont égales, aux erreurs d'expérience près, à celles que l'on avait obtenues en utilisant le premier mode opératoire.

Si, après le traitement précédent, on introduit à nouveau du réactif au contact du gel, on constate que l'échantillon se comporte de façon identique sous l'action du vide. La désorption lente

libère une quantité $n_D \text{ exp.}$ de diborane qui ne dépend, quel que soit le volume introduit, que de la température de déshydratation du gel (tableau X et XI).

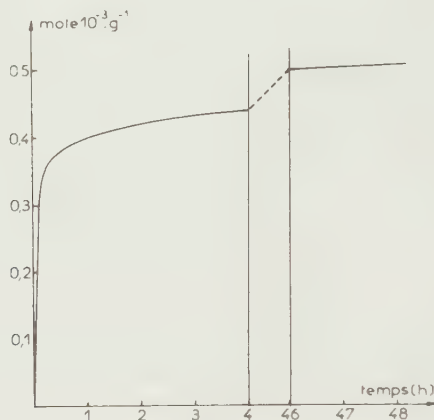


Figure 20 - Vitesse de désorption du diborane à la température ordinaire (Aérosil déshydraté à 600°C).

Par ailleurs, si on commence le pompage avant que la réaction ne soit parvenue à son terme, la désorption lente s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène, que le volume de diborane injecté soit en excès ou nettement insuffisant pour saturer l'échantillon. Par contre, lorsque dans ce dernier cas, la réaction est terminée, l'action du vide même à 70°C, ne provoque aucun dégagement gazeux.

3. DISCUSSION

La variation continue du rapport R en fonction de la température de déshydratation semble indiquer que *plusieurs réactions* caractérisées chacune par une valeur de R, ont lieu simultanément. La diminution du rapport global lorsque la température de prétraitement augmente traduirait alors les variations de l'importance relative des différents mécanismes.

Le fait que le rapport puisse prendre des valeurs comprises entre 3 et 4, lorsque l'échantillon a été dégazé à basse température, et des valeurs nettement inférieures à 1 lorsqu'il a été chauffé à haute température, montre que deux mécanismes au moins participent à la réaction : l'un "A" caractérisé par un rapport $H_2/B_2H_6 = 4$ et l'autre "B" par un rapport égal à 0. Ce dernier correspondrait donc à une addition, sans dégagement d'hydrogène, du réactif sur le gel.

Il est toutefois vraisemblable qu'interviennent également d'autres processus qui conduisent à des valeurs de R intermédiaires entre 0 et 4 mais que la seule connaissance du rapport global ne permet pas de préciser.

La réaction (I) indique que chaque radical OH qui réagit correspond à la production d'une molécule H_2 : il paraît donc possible de déterminer très simplement le nombre $N(OH, B_2H_6)$ des hydroxyles qui sont accessibles au réactif à partir de la quantité totale d'hydrogène qui se dégage au cours de la réaction.

Il est cependant nécessaire de s'assurer au préalable que *ce sont uniquement des réactions du type (I) qui sont responsables de la formation d'hydrogène et qu'il n'y a pas polymérisation du diborane ou de ses produits de réaction à la surface du gel*. Une telle éventualité semble devoir être écartée pour les températures de déshydratation élevées puisque le volume d'hydrogène dégagé correspond alors exactement au nombre de OH déterminé par thermogravimétrie (*tableaux X et XI*). Rien ne permet toutefois de la rejeter lorsque les gels sont dégazés à température modérée : une élimination d'hydrogène pourrait alors produire, en raison de leur proximité, entre des groupements résultant de la réaction du diborane avec des hydroxyles voisins.

Pour lever ces incertitudes, il était nécessaire d'acquérir un certain nombre de renseignements complémentaires. C'est pourquoi nous avons procédé à une *analyse du dégagement gazeux consécutif à l'action du diborane partiellement deutéré*. Une étude par spectro-

métrie infrarouge nous a en outre fourni des informations sur les mécanismes réactionnels mis en jeu.

IV - ACTION DU DIBORANE PARTIELLEMENT DEUTERE

1. PREPARATION DU REACTIF

Un diborane deutéré à 50 % environ a été préparé par échange isotopique entre du diborane ordinaire et du deutérium à 70°C.

Nous avons contrôlé le déroulement de l'opération par deux méthodes : d'une part, en analysant périodiquement la composition du mélange réactionnel H_2 - HD - D_2 par chromatographie en phase gazeuse (voir plus loin) et d'autre part, en suivant l'évolution de la concentration en diborane ordinaire à l'aide de la spectrométrie infrarouge.

Nous nous sommes adressés pour ce faire à la bande 974 cm^{-1} du diborane car cette dernière n'est pas perturbée par les absorptions dues aux différents produits deutérés qui se forment. La densité optique $\log_{10}(I_0/I)$ au maximum du pic est une fonction linéaire de la pression partielle du diborane. Il suffit donc de mesurer cette quantité pour connaître à tout instant la proportion de diborane subsistant dans le mélange réactionnel.

Nous avons pu observer, sans toutefois effectuer une étude cinétique détaillée des phénomènes, que la deutération est lente et qu'elle est peu favorisée par une augmentation de la pression partielle du deutérium. C'est ainsi que l'obtention d'un diborane deutéré à 50 % ne nécessite pas moins d'une quinzaine de jours de contact, même lorsque l'on opère en présence d'un gros excès de deutérium fréquemment renouvelé.

L'examen des spectres des produits en réaction a révélé d'une part que la diminution progressive de l'intensité des bandes

BH que l'on observe au fur et à mesure que la deutérioration se poursuit a lieu à la même vitesse pour toutes les bandes. Ce résultat indique que tous les atomes d'hydrogène de la molécule B_2H_6 participent de façon identique à l'échange isotopique. Il confirme les conclusions de MAYBURY et KOSKI (76) au terme de leur étude cinétique de la deutération du diborane.

2. MODE OPERATOIRE

On fait réagir le diborane deutéré à la température ordinaire dans des conditions analogues à celles de l'étude chimique précédente, sur des échantillons de gel préalablement déshydratés sous vide à différentes températures. Il se dégage un mélange H_2 - HD - D_2 que l'on sépare du diborane résiduel en condensant ce dernier à $-196^\circ C$. On procède ensuite à son analyse par un procédé chromatographique que nous avons mis au point en collaboration avec M. CASTAGNE (77).

3. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE H_2 - HD - D_2

L'appareil utilisé est un chromatographe en phase gazeuse PERKIN-ELMER F6/3T équipé d'un détecteur à thermistances et d'un enregistreur SEFRAM BGVAM. Chaque analyse est effectuée sur un volume de 1 cm^3 (TPN).

La qualité de la séparation chromatographique dépend essentiellement de la nature de la phase stationnaire employée. MOORE et WARD (78) ont préconisé une alumine imprégnée d'hydroxyde de fer. Nous en avons amélioré les performances en lui faisant subir le traitement suivant : on imprègne 250 g d'alumine de granulométrie 21-23 AFNOR avec 50 cm^3 de chlorure ferrique 1,3M. Après un repos de 3 heures, le solide est essoré et mis au contact de 100 cm^3 d'ammoniaque 3M. On procède alors à un lavage qui doit être poursuivi jusqu'à ce que le pH du filtrat soit égal à 7. On sèche ensuite l'alumine pendant 24 heures dans une étuve à $120^\circ C$.

La colonne est constituée par un tube de cuivre de 4 m de long et de 3 mm de diamètre intérieur que l'on remplit complètement

et de façon homogène avec le produit ainsi obtenu. Lors de l'analyse, elle est maintenue dans un bain d'azote liquide. Un courant d'hélium de $40 \text{ cm}^3/\text{mn}$ sous la pression de $1,2 \text{ kg/cm}^2$ sert de gaz vecteur.

Pour que les pics soient symétriques et sans traînée, il convient de procéder à une désactivation partielle de la colonne à l'aide de CO_2 gazeux. A cet effet, on injecte dans la colonne du gaz carbonique à la température ambiante jusqu'à ce qu'on puisse le mettre en évidence à la sortie. Après ce traitement, les chromatogrammes obtenus pour un mélange quelconque $\text{H}_2 - \text{HD} - \text{D}_2$ présentent trois pics nettement séparés correspondant à des temps de rétention respectifs de 15, 17 et 20 mn (figure 21).

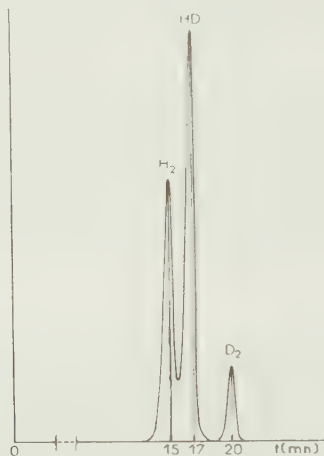


Fig. 21 - Séparation chromatographique $\text{H}_2 - \text{HD} - \text{D}_2$

La régénération de la phase stationnaire peut être effectuée à la température ambiante par balayage avec un courant d'hélium de faible débit. Cependant, les qualités d'une colonne ainsi préparée se conservent très bien et une régénération ne devient nécessaire qu'après plusieurs mois d'utilisation.

On constate que l'aire des trois pics $\text{H}_2 - \text{HD} - \text{D}_2$ obtenus pour un mélange donné varie beaucoup d'un essai à l'autre : l'aspect des chromatogrammes est en effet très sensible à de légères modifications des conditions opératoires : volume de la prise d'essai, pression d'injection, niveau de bain d'azote entourant la colonne, débit du gaz vecteur, température ambiante etc...

Toutefois, les rapports des aires des trois pics pris deux à deux sur un même chromatogramme ont des valeurs qui ne dépendent que de la composition de l'échantillon. On a :

$$\frac{P_{H_2}}{X_{H_2}} = k \frac{P_{HD}}{X_{HD}} = k' \frac{P_{D_2}}{X_{D_2}}$$

P_{H_2} , P_{HD} , P_{D_2} représentant les aires des pics H_2 , HD , D_2 et X_{H_2} , X_{HD} , X_{D_2} les titres molaires des différentes espèces de molécules.

Pour déterminer la valeur des coefficients k et k' , il suffit d'effectuer un essai avec un échantillon de composition connue. On peut ensuite déduire la composition de n'importe quel mélange de la mesure des aires des différents pics.

Les aires sont évaluées en assimilant les pics à des triangles : on multiplie leur hauteur par leur largeur à mi-hauteur. La hauteur est imposée par l'appareil car on travaille souvent au maximum de la sensibilité mais on peut jouer sur la largeur en faisant varier la vitesse de déroulement du papier.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une loupe micrométrique graduée au $1/10^{\circ}$ de millimètre de sorte que l'écart entre deux déterminations de l'aire d'un même pic est inférieure à 0,5 %. On peut ainsi aisément déceler 0,1 % de deutérium dans les mélanges.

4. RESULTATS

On constate que le dégagement gazeux provoqué par l'action du diborane partiellement deutéré ne comporte qu'une infime proportion de deutérium D_2 à côté d'hydrogène H_2 et d'hydrure de deutérium HD . Cette proportion reste inférieure à 0,5 % du volume total quelle que soit la température de déshydratation préalable de l'échantillon.

Si on effectue la réaction en partant de diborane deutéré contenant un petit volume de deutérium, on retrouve à moins de 1 % près, dans le mélange final, la quantité de deutérium introduite initialement. Ce résultat, qui s'explique par la lenteur, à la température ordinaire, des échanges entre l'hydrogène, le diborane et les hydroxyles du gel de silice montre que l'absence pratique de

deutérium dans l'expérience précédente ne peut être attribuée à un échange isotopique postérieur à la réaction. Les petites quantités mises en évidence proviennent sans doute, au moins partiellement, d'une lente décomposition du réactif dans la phase gazeuse.

On n'observe, de même, aucun dégagement de deutérium par action de diborane ordinaire sur des échantillons de gels deutérés par échange avec l'eau lourde. Par contre, il s'en forme une quantité notable lorsque l'on fait réagir du diborane même faiblement deutéré sur un gel lui-même partiellement deutéré.

De l'ensemble de ces observations, il ressort que le diborane ne se polymérise pas à la surface du gel. Tous les atomes d'hydrogène de la molécule B_2H_6 qui participent à la réaction sont donc éliminés à la suite d'un mécanisme faisant intervenir un groupement hydroxyle du gel de silice. Il en résulte que le volume d'hydrogène dégagé correspond exactement au nombre d'hydroxyles qui ont réagi avec le diborane.

V - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE

1. MODE OPERATOIRE

Les techniques expérimentales ont été décrites en détail au chapitre II.

L'échantillon est tout d'abord déshydraté dans la cellule d'absorption infrarouge sous un vide de 10^{-4} mm de mercure et à des températures allant jusqu'à 500°C . Il y est ensuite soumis à l'action du diborane à la température ordinaire, puis à différents traitements tels que l'action du vide, une élévation de température etc... destinés à mettre en évidence les corrélations entre les bandes et en faciliter l'interprétation. La cellule reste en position sur le spectromètre pendant toute la durée de l'essai, ce qui permet de suivre en continu l'évolution du spectre du gel.

2. RESULTATS

Lorsque le spectre est enregistré après un pompage de quelques minutes destiné à évacuer le mélange gazeux contenu dans la cellule, il apparaît une bande de forte intensité, à maximum mal défini situé vers 1375 cm^{-1} et un certain nombre de bandes fines bien résolues que nous groupons dès maintenant, en anticipant sur ce qui suit, en deux catégories, C_a (2580 cm^{-1}) et C_b (2597 cm^{-1} , 2520 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} , 2090 cm^{-1} , 1560 cm^{-1} et 1535 cm^{-1}).

Si on poursuit le pompage à la température ordinaire, de nouvelles bandes C_c (2560 cm^{-1} , 2479 cm^{-1} , 2452 cm^{-1}) apparaissent et se développent tandis que l'intensité des bandes C_b diminue progressivement pour s'annuler au bout de 48 heures (figure 22).

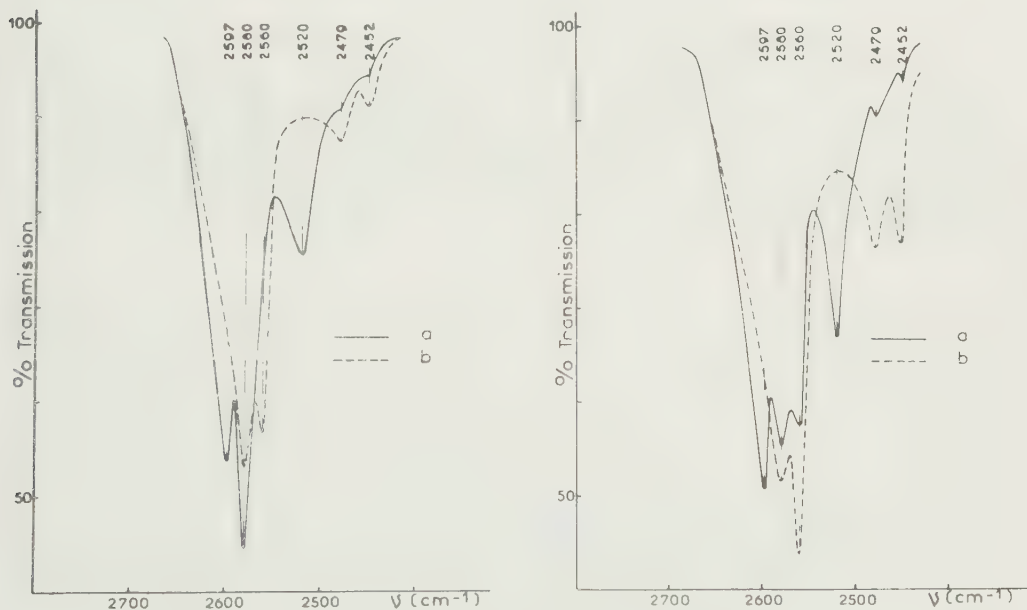


Fig. 22 - Spectres IR après réaction du diborane sur des échantillons d'Aérosil préalablement déshydratés à 200°C (figure de gauche) et à 450°C (figure de droite): échantillons soumis pendant une demi-heure (courbes a) et pendant 48 heures (courbes b) à l'action du vide à la température ordinaire après la réaction.

On observe les mêmes phénomènes lorsque l'échantillon est chauffé sous vide à 70°C, mais dans ce cas, on atteint l'état final au bout de 2 heures environ seulement.

Si on introduit à nouveau du diborane au contact de l'échantillon qui a subi les traitements précédents, on assiste à la disparition immédiate des bandes G_c et à la reconstitution intégrale des bandes G_b . On peut renouveler indéfiniment ces opérations qui montrent la réversibilité de la transformation des bandes G_b en bandes G_c .

Le chauffage du gel au-dessus de 70°C après la réaction fait disparaître les bandes G_b puis les bandes G_c et ceci d'autant plus rapidement que la température est plus élevée. Finalement, il ne subsiste que les bandes à 1375 cm^{-1} et à 2580 cm^{-1} qui sont encore visibles à 500°C.

L'ensemble de ces phénomènes se reproduit de façon analogue quelle que soit la température de déshydratation préalable ; cependant, lorsque cette dernière croît, l'intensité des bandes G_b et G_c augmente tandis que celle de la bande 2580 cm^{-1} diminue (*figure 22*). On remarque que cette évolution est moins rapide pour le gel M que pour l'Aérosil.

Comme on pouvait s'y attendre, l'action du diborane se traduit également par une modification de la physionomie de la bande $3\text{ }\mu$ des groupement hydroxyles. On constate, au cours du traitement, une diminution progressive des absorptions de cette région. En fin de réaction, la bande 3748 cm^{-1} a complètement disparu, et il ne subsiste qu'une large bande, à maximum voisin de 3680 cm^{-1} , marquée d'un épaulement aux environs de $3500 - 3550\text{ cm}^{-1}$ (*figure 23*).

L'intensité de ces deux bandes décroît lorsque s'élève la température du dégazage initial de l'échantillon. L'épaulement s'élimine le premier pour des températures de l'ordre de 300°C tandis que l'on peut estimer par extrapolation que l'absorption 3680 cm^{-1} subsiste jusqu'à 600°C environ.

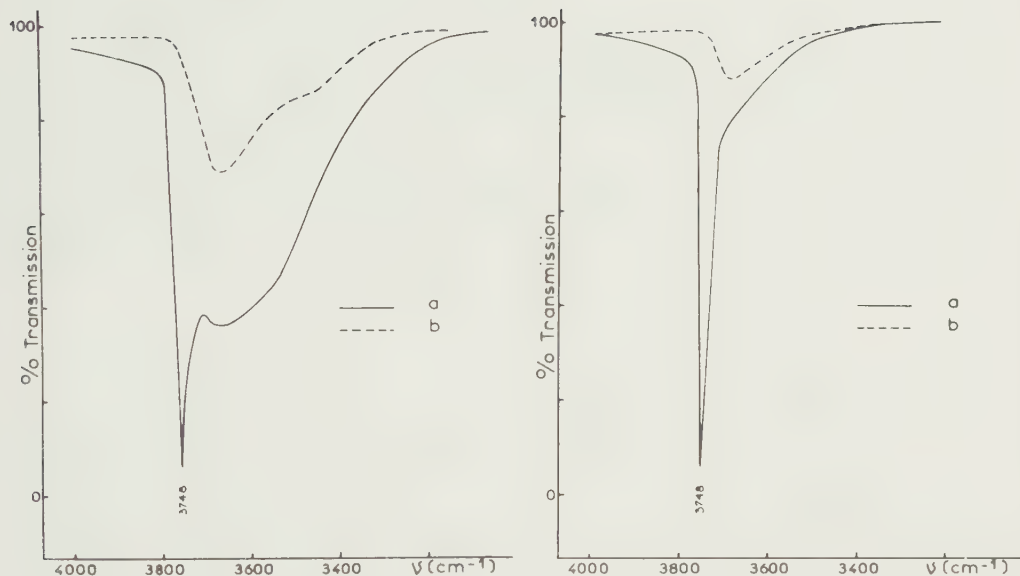


Fig. 23 - Spectres IR avant (courbes a) et après (courbes b) réaction du diborane sur des échantillons d'Aérosil préalablement déshydratés à 200°C (figure de gauche) et à 450°C (figure de droite).

3. DISCUSSION

a - Bande OH 3μ

Les résultats confirment que le diborane réagit sur les groupements hydroxyles des gels de silice. La disparition de la bande 3748 cm^{-1} montre que le réactif parvient à consommer la totalité des groupements silanols "libres". Il semble donc bien que toute la surface soit accessible au diborane, ce qui s'explique par le faible encombrement de la molécule de ce gaz et par les textures du gel M et de l'Aérosil qui ne comportent pratiquement pas de pores de rayon inférieur à $10\text{ \AA}$.

L'existence en fin d'essai des bandes $3500 - 3550 \text{ cm}^{-1}$ et 3680 cm^{-1} indique que certains radicaux OH échappent cependant à la réaction. On remarque immédiatement que la position de ces bandes correspond exactement aux deux épaulements qui sont visibles sur le spectre des gels simplement déshydratés (voir chapitre III).

Comme nous l'avons vu plus haut, l'échelonnement des disparitions de ces deux bandes n'autorise pas une attribution unique. Il s'agit donc de deux espèces d'hydroxyles distinctes, échappant toutes deux à l'action du diborane.

- Bande 3550 cm^{-1}

L'élimination de cette absorption pour des températures qui correspondent assez bien à celles qui ont été déterminées précédemment pour l'évacuation totale de l'eau moléculaire conduit à penser qu'elle est imputable aux *deux bandes de valence non résolues des molécules H_2O* présentes sur le gel. L'absence de réactivité de ces molécules vis-à-vis du diborane ne peut s'expliquer que par une inaccessibilité au réactif. On peut donc considérer qu'elles sont situées soit dans des pores très étroits soit même à l'intérieur des particules élémentaires, ce qui permettrait de comprendre, dans l'un et l'autre cas, que ces molécules subsistent sur le gel jusqu'à des températures relativement élevées compte tenu de la faible énergie des liaisons hydrogène par lesquelles elles sont fixées sur le solide.

Il n'est toutefois pas impossible que la bande 3550 cm^{-1} soit également due à des *groupement silanols très proches les uns des autres* : cette proximité expliquerait leur manque de réactivité vis-à-vis du diborane, l'important déplacement de leur fréquence de vibration à partir de 3748 cm^{-1} et leur élimination pour des températures de déshydratation très modérées.

- Bande 3680 cm^{-1}

Cette absorption ne peut être due à des molécules d'eau

puisqu'elle subsiste après des traitements à température largement supérieure à 300°C.

Elle ne peut, pour la même raison, être attribuée à des groupements silanols superficiels que des molécules d'eau empêcheraient de réagir, comme l'imagine IMELIK pour rendre compte du rapport $R = 2$ (voir plus haut schéma III). Il faudrait d'ailleurs, dans cette hypothèse, que les hydroxyles présentent les mêmes interactions avec la molécule H_2O et les groupements :



qui en rérivent après réaction, puisque l'action du réactif ne modifie pas la position de la bande d'absorption. Ceci est d'autant moins plausible que nous avons observé les mêmes phénomènes par action du gaz chlorhydrique sur les gels de silice (79).

Il s'agit donc probablement de groupements silanols "internes" c'est-à-dire situés soit dans la masse même du solide, soit dans les zones de contact entre les particules élémentaires.

Nous examinerons plus loin, à la lumière des renseignements apportés par les réactions du méthanol et de l'eau, ce qu'il convient de penser de ces groupements.

- Autres absorptions

L'évolution de la bande 3μ au cours de la réaction du diborane indique la présence d'un fond continu d'absorption qui s'étend sur toute la largeur de la bande à partir de 3740 cm^{-1} . Il serait en effet difficile d'expliquer le "dégagement" des bandes 3550 et 3680 cm^{-1} sans admettre que l'action du réactif fait disparaître les absorptions dans lesquelles ces bandes se trouvent "noyées" sur les spectres des échantillons simplement déshydratés.

Il en résulte qu'à côté des groupements silanols libres, des molécules d'eau et des hydroxyles internes il existe une *quatrième catégorie* de radicaux OH sur les gels de silice.

Le comportement de ces groupements sous l'action de la chaleur et dans la réaction du diborane, l'étendue de leur spectre d'absorption montrent qu'il s'agit de groupements silanols superficiels liés les uns aux autres par des ponts hydrogène. La forme de la bande d'absorption révèle que la distance entre ces radicaux varie de façon continue. On s'attend, dans ces conditions, à ce qu'ils s'éliminent progressivement au fur et à mesure que la température s'élève, la condensation étant d'autant plus difficile que les hydroxyles sont plus éloignés les uns des autres, c'est-à-dire que leur fréquence de vibration se rapproche de 3748 cm^{-1} . Nous avons vu, lors de l'étude des spectres de déshydratation (chapitre III), que c'est effectivement ce que l'on observe au cours du chauffage des gels.

b - Produits chimisorbés

Mis à part la bande 1375 cm^{-1} , nous avons pu classer les nombreuses absorptions que fait naître la réaction du diborane en trois groupes G_a , G_b , G_c en remarquant que les bandes de chaque groupe se comportent de façon identique au cours des divers traitements que l'on fait subir à l'échantillon : elles apparaissent et disparaissent en même temps, leur intensité augmente ou diminue simultanément. Il en résulte qu'elles doivent caractériser trois groupements chimisorbés (a), (b), (c) distincts.

L'interprétation est grandement facilitée par la comparaison avec le spectre du diborane. Les attributions selon PRICE (80) des principales bandes d'absorption de ce gaz dans le domaine $4000-1300\text{ cm}^{-1}$ sont données dans le tableau XII. Le schéma de la molécule de diborane y est représenté selon les idées actuellement admises d'une structure gauche avec deux liaisons hydrogène entre les deux atomes de bore.

On constate que les vibrations des hydrogènes terminaux se situent au voisinage de 2600 cm^{-1} (ν_8 à 2614 cm^{-1} et ν_{16} à 2522 cm^{-1}),

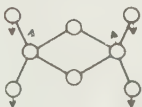
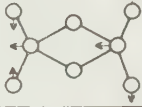
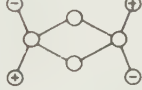
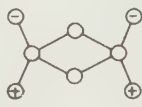
Fréquence(cm^{-1})	Intensité	Attribution
2614	forte	ν_8 
2522	forte	ν_{16} 
1984	faible	ν_{13} 
1850 1870	forte	ν_5  $\nu_5 + \nu_{15}$ ν_{15} 
1604	très forte	ν_{17} 

Tableau XII - Attributions, selon PRICE, des principales bandes du spectre IR du diborane dans le domaine 4000 - 1300 cm^{-1} .

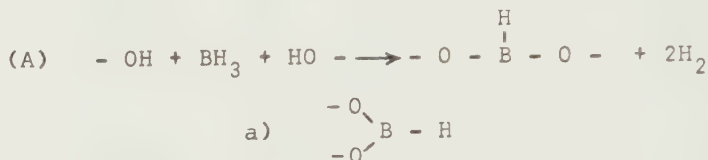
tandis que celles qui font intervenir les hydrogènes pontés se placent aux environs de 1900 - 2000 cm^{-1} (ν_{13} à 1984 cm^{-1} , $\nu_5 + \nu_{15}$ à 1850 et 1870 cm^{-1}) et de 1600 cm^{-1} (ν_{17} à 1604 cm^{-1}).

Cette répartition en trois domaines distincts va nous permettre de différencier aisément les deux types d'hydrogène susceptibles d'être présents dans les produits de réaction du diborane fixés sur le gel.

On attribuera les bandes proches de 2600 cm^{-1} ... aux vibrations de valence B - H des hydrogènes liés au bore par une liaison ordinaire et celles qui sont voisines de 1900 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} res-

pectivement aux vibrations longitudinale et perpendiculaire des hydrogènes pontés entre deux atomes de bore.

- Le groupe G_a ne comporte que la bande 2580 cm^{-1} . Il s'agit d'une vibration de valence B - H. Le groupement correspondant (a), ne possède donc qu'un seul hydrogène : il résulte de la réaction d'un radical BH_3 sur deux hydroxyles suivant le schéma (A).



- Le groupe G_b comprend les bandes 2597 et 2520 cm^{-1} et les doublets $2110 - 2090 \text{ cm}^{-1}$ et $1560 - 1535 \text{ cm}^{-1}$. Les pics 2597 et 2520 cm^{-1} sont attribuables aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique d'un groupement BH_2 et les doublets 2100 et 1550 cm^{-1} aux vibrations longitudinale et perpendiculaire de deux hydrogènes pontés entre deux atomes de bore. Le groupement (b) a donc la structure du diborane. Il ne semble pas, cependant, qu'il puisse correspondre à du diborane absorbé physiquement à la surface du gel étant donné d'une part, l'important déplacement de la vibration longitudinale des hydrogènes par rapport à celle du produit à l'état gazeux et d'autre part, le développement des bandes G_c corrélatif à la diminution des absorptions G_b lorsque l'échantillon est maintenu sous vide. Il s'agit plus probablement de molécules B_2H_6 liées à des oxygènes superficiels du gel de silice par suite de la mise en commun d'un doublet électrique de l'oxygène avec l'un des atomes de bore (schéma B).



-Les trois bandes du groupe G_c sont situées à 2560, 2479 et 2452 cm^{-1} . Ces fréquences sont celles de vibrations de valence d'hydrogènes terminaux. Elles peuvent être attribuées à un groupement BH_3 qui subirait une perte de symétrie par suite de l'établissement d'une liaison de coordinence entre l'atome de bore et un atome d'oxygène de la surface :



- La bande 1375 cm^{-1} enfin, large et intense, doit être imputée à la vibration de valence B-O des divers groupements (a), (b) et (c), par comparaison avec le spectre de nombreuses substances comportant de telles liaisons.

Pour expliquer l'interdépendance des bandes G_b et G_c , on peut admettre que le groupement (b) se dissocie réversiblement comme le diborane et dès la température ordinaire, en un radical BH_3 et un groupement superficiel (c) selon le schéma (C) :



En présence de diborane gazeux, lui-même dissocié réversiblement en deux radicaux BH_3 , l'équilibre (C) est déplacé vers la gauche et les bandes G_c n'apparaissent pas. Lorsque l'on maintient l'échantillon sous vide, l'équilibre est progressivement déplacé vers la droite par suite d'une lente élimination de molécules de diborane formées par la recombinaison de radicaux produits par (C). Dans ces conditions, on constatera une augmentation de l'intensité des bandes G_c et une diminution correspondante de celle des bandes G_b jusqu'à la disparition complète de celles-ci. Une nouvelle introduction de diborane, régénérant instantanément les groupements (b), redonnera immédiatement le spectre de départ, ainsi que nous l'avons observé expérimentalement.

Les résultats que nous avons obtenus lors de notre étude volumétrique confirment ces mécanismes lorsque le gel est déshydraté à des températures inférieures à 500°C. Nous avons en effet constaté que les échantillons saturés par le diborane donnent lieu, sous l'action du vide, à une désorption très lente de réactif qui doit correspondre à la transformation des groupements (b) en groupements (c). Connaissant les quantités totales d'hydrogène libéré et de diborane consommé à la fin de la désorption, il est possible d'atteindre, en supposant uniquement les mécanismes réactionnels (A) (B) (C), la quantité de diborane libérée au cours de la désorption lente. Une comparaison entre les valeurs calculées n_D cal. et expérimentales n_D exp. (voir *tableaux X et XI*) montre qu'elles sont égales à moins de 5 % près jusqu'à 500°C. Ensuite, les écarts augmentent lorsque la température de dégazage s'élève, les quantités expérimentales restant toujours inférieures aux quantités calculées. Ceci prouve qu'il apparaît un autre mécanisme réactionnel (A') qui remplace peu à peu le processus (A) et qui est caractérisé par un rapport R plus petit.

Il semble que l'on doive attribuer à ce dernier une valeur égale à 2 car si on remplace dans le calcul de la quantité désorbée le mécanisme (A) par une réaction donnant lieu à un dégagement de deux molécules d'hydrogène par molécule de diborane consommée, on obtient des valeurs n_D cal. qui se rapprochent progressivement de celles de l'expérience lorsque la température de déshydratation s'élève et qui leur deviennent sensiblement égales à partir de 800 - 850°C (*tableaux X et XI*).

Il est probable que la densité superficielle des hydroxyles diminuant, les radicaux BH_3 ne peuvent plus réagir qu'avec un seul groupement selon le schéma :



Nous n'avons malheureusement pas pu confirmer spectrométriquement la forme exacte que nous attribuons à (A') car nous ne disposons pas, à l'époque où nous avons effectué la présente étude, de

cellule d'absorption IR permettant de dégazer l'échantillon au-delà de 500°C.

VI - CONCLUSION

En définitive, il apparaît que le diborane réagit d'une part sur les *groupements hydroxyles* avec formation d'hydrogène et d'autre part sur *certains atomes d'oxygène* superficiels par une réaction d'addition. Avec ces derniers, il est capable de donner naissance, par la mise en commun du doublet libre de l'oxygène avec un des atomes de bore de la molécule B_2H_6 , à des groupements (b) $\text{>O} \rightarrow B_2H_6$ qui se dissocient réversiblement, comme le diborane, en groupements (c) $\text{>O} \rightarrow BH_3$ et en radicaux BH_3 . L'élimination de ces derniers, soit sous forme de B_2H_6 par action prolongée du vide, soit à la suite de leur réaction sur des hydroxyles résiduels lorsque la réaction n'a pas été totale, déplace l'équilibre vers la formation de groupements (c) $\text{>O} \rightarrow BH_3$.

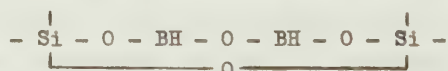
Les résultats obtenus ne permettent cependant pas de préciser quels atomes d'oxygène interviennent dans cette réaction. Les oxygènes instables qui apparaissent au cours du processus de déshydratation par condensation d'hydroxyles sont fortement chargés négativement, par suite d'un transfert de charge de l'atome de silicium voisin résultant de l'impossibilité, pour deux tétraèdres du type silice, de posséder une arête commune. De ce fait, ces atomes doivent pouvoir facilement faire don d'un doublet électronique pour former une liaison de coordinence.

Par ailleurs, dans le cas de l'Aérosil, les mesures volumétriques montrent qu'une quantité appréciable de diborane, compte tenu de la faible surface spécifique de ce solide, se fixe par addition sur les échantillons déshydratés à 200°C. De plus, on observe l'apparition avec une intensité non négligeable des bandes caractéristiques des groupements (c) pour des températures de dégazage voisin de la température ordinaire. Devant l'impossibilité d'une conden-

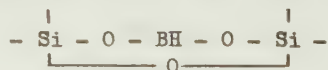
sation des groupements silanols dans de telles conditions, il faut admettre que d'autres oxygènes superficiels participent à la réaction. Il est cependant possible, étant donné le mode de préparation de l'Aérosil, que des "doubles-ponts" oxygène se soient créés au moment de la formation du solide à haute température et n'aient été que partiellement réhydratés par la suite. Cette hypothèse permet d'expliquer la différence de comportement avec le gel M qui a été préparé à la température ordinaire, en milieu aqueux.

Sur les groupements hydroxyles, le diborane réagit selon une réaction (A) caractérisée par un rapport $R = 4$ lorsque le gel a été déshydraté à basse température. Quand la température de prétraitement s'élève au-dessus de 500°C environ, la réaction (A) est progressivement remplacée par une réaction (A') qui correspond à un rapport R égal à 2.

Le mécanisme (A') s'applique de toute évidence, à des hydroxyles éloignés les uns des autres et directement liés à des atomes de silicium. Par contre, les résultats expérimentaux ne permettent pas de définir avec précision les groupements qui interviennent dans le mécanisme (A). Ces résultats peuvent en effet s'expliquer très simplement que les hydroxyles appartiennent ou non à des molécules d'eau. Dans le premier cas, le diborane réagirait sur l'eau en donnant naissance à un composé $\text{BH}_2 - \text{O} - \text{BH}_2$ qui, ne possédant plus le moment dipolaire de H_2O , serait libéré de la surface et réagirait alors sur les hydroxyles voisins en formant des groupements:



Dans la seconde hypothèse, la densité superficielle des hydroxyles serait suffisante aux basses températures de déshydratation pour que chaque radical BH_3 puisse réagir directement, en l'absence d'eau moléculaire, sur deux $\text{Si} - \text{OH}$ voisins, conduisant ainsi à des groupements :



La présence d'une bande 3550 cm^{-1} sur le spectre des gels qui ont subi l'action du diborane après avoir été déshydratés au-dessous de 300°C indique qu'il subsiste de l'eau moléculaire sur le solide après la réaction. Il est toutefois impossible d'affirmer que c'est la totalité des molécules d'eau initialement fixées sur le solide que l'on retrouve ainsi, de sorte que l'on ne peut rejeter l'intervention du premier mécanisme proposé, tant que les gels n'ont pas été dégazés au-dessus de 300°C . Au-delà de cette température, seul le second processus peut avoir lieu puisque notre étude infrarouge quantitative a montré qu'il n'existe alors plus d'eau moléculaire sur les gels.

Il ressort finalement de nos observations que la réaction du diborane est moins simple qu'elle ne l'avait paru d'abord et que, contrairement à l'opinion de certains auteurs, elle ne permet pas, à elle seule, de différencier l'eau moléculaire des groupements silanols.

Elle nous a néanmoins fourni d'importantes précisions sur la nature des hydroxyles.

C'est ainsi qu'elle a montré que les radicaux responsables de la bande 3680 cm^{-1} sont inaccessibles au réactif et qu'il en est de même pour une fraction au moins des molécules d'eau qui absorbent à 3550 cm^{-1} .

La mesure du volume d'hydrogène dégagé au cours de la réaction constitue par ailleurs une méthode aisée de dosage de l'ensemble des hydroxyles superficiels. Les groupements non accessibles s'éliminent progressivement au fur et à mesure que la température de déshydratation s'élève, l'eau est évacuée en totalité dès 300°C tandis qu'il faut atteindre $500 - 600^{\circ}\text{C}$ pour que les groupements silanols disparaissent complètement. Au-delà de cette température, pratiquement toute "l'eau de constitution" se trouve à la surface du solide.

L'action du diborane a d'autre part révélé l'existence, à la surface des gels, de groupements silanols liés les uns aux autres par des ponts hydrogène. Ces hydroxyles quittent le solide à la

suite d'un processus de condensation et ceci, d'autant plus facilement qu'ils sont plus rapprochés, de sorte qu'il ne subsiste que des groupements silanols libres au-dessus de 650°C environ.

A la suite de cette étude, il s'agissait tout d'abord de vérifier si les hydroxyles inaccessibles au diborane peuvent effectivement être qualifiés d'"internes", c'est-à-dire s'ils présentent un comportement identique vis-à-vis d'autres réactifs. Il convenait par ailleurs d'examiner si l'eau moléculaire des gels est exclusivement interne ou non au-dessus de 150-200°C.

Enfin, il était intéressant de mettre en évidence la formation des doubles-ponts oxygène et si possible de les doser afin de comparer les valeurs obtenues avec le nombre d'atomes d'oxygène qui donnent lieu à une réaction d'addition du diborane.

Nous avons choisi, pour tenter de répondre à ces questions, de nous adresser tout d'abord à la réaction du méthanol.

CHAPITRE V

ETUDE DE L'ACTION DU METHANOL

Etudiant l'adsorption de la vapeur de méthanol sur des gels de silice et sur le quartz à la température ordinaire, KISELEV (81) a remarqué qu'une partie de l'alcool adsorbé ne pouvait être éliminée que par une élévation considérable de la température et que cette adsorption irréversible devenait de plus en plus importante au fur et à mesure que la température de déshydratation préalable de l'échantillon augmentait. STOBBER (22) a également observé des faits expérimentaux analogues.

Ces auteurs attribuent le phénomène à la formation d'un ester superficiel du type $\text{Si} - \text{O} - \text{CH}_3$ qui résulterait essentiellement de la rupture selon le schéma (I) de la molécule CH_3OH par les "doubles-ponts oxygène" qui prennent naissance par condensation des groupements silanols au cours du processus de déshydratation.



Il nous a, dès lors, paru intéressant de mettre en oeuvre la réaction du méthanol pour aborder l'étude de ces "doubles-ponts oxygène".

Cependant, à la suite de divers travaux (82, 83) qui ont mis l'accent sur le *caractère acide* des groupements silanols des gels de silice, nous avons pensé qu'une véritable *estérification* avec élimination d'eau pouvait se produire entre les molécules d'alcool et les

radicaux hydroxyles superficiels.

Cette hypothèse semblait d'autant plus raisonnable que MAC DONALD (48) a noté que le méthanol est capable de réagir avec les radicaux OH des gels à haute température.

Avant d'entreprendre l'étude proprement dite de la réaction, nous avons donc procédé à un *travail préliminaire* destiné à mettre en évidence la formation éventuelle d'eau et à préciser les conditions opératoires susceptibles d'apporter les résultats les plus intéressants pour la connaissance des propriétés structurales des gels.

I - ETUDE PRELIMINAIRE

Un certain nombre d'essais sur différents échantillons de gels nous ont effectivement montré que le méthanol liquide ou gazeux réagit, dès la température ordinaire, sur les gels de silice avec fixation d'alcool et libération d'eau.

Lorsqu'on chauffe la prise d'essai après le contact, on observe un dégagement d'eau et d'alcool qui se poursuit jusqu'à 400-450° C. Au-delà de cette température, on assiste à un crakage des produits chimisorbés.

Nous avons déterminé la *stoechiométrie* de la réaction en mesurant les quantités d'alcool fixé et d'eau libérée en fonction de la température de déshydratation du gel.

1. MODE OPERATOIRE

On utilise du méthanol MERCK dont on a abaissé la teneur en eau à 1 mg/g environ par une distillation sur une longue colonne à garnissage.

L'échantillon de gel (1,5 g environ) est déshydraté pendant 12 heures, sous un vide de 10^{-4} mm de mercure, à des températures comprises entre 100 et 800° C. Il est ensuite mis au contact de 5 cm³ de méthanol liquide préalablement dégazé par des condensations répétées

à - 195° C sous vide, suivies de réchauffages à la température ambiante. Après 12 heures de réaction à la température ordinaire, le réactif est séparé du solide. On chauffe alors ce dernier pendant 24 heures à sa température de déshydratation, en recueillant l'eau et l'alcool qui se désorbent. La température de ce dégazage est cependant limitée à 400° C afin que soit évitée la décomposition thermique des produits chimisorbés.

L'eau dégagée au cours de la réaction est dosée par le réactif de KARL FISHER. On détermine d'autre part la quantité de méthanol fixé, en chauffant le gel qui a réagi, dans un courant d'oxygène à 800° C et en dosant volumétriquement le gaz carbonique ainsi formé.

a) Dosage de l'eau dégagée

Le réactif de KARL FISHER est obtenu en mélangeant à volumes égaux deux solutions commerciales d'iode dans le méthanol et d'anhydride sulfureux dans la pyridine.

La réduction de l'iode par le gaz sulfureux ne pouvant s'effectuer qu'avec consommation d'eau, il suffit, pour procéder au dosage, d'ajouter la liqueur à l'échantillon jusqu'à ce qu'apparaisse une coloration brune persistante due à un excès d'iode.

La stoechiométrie de la réaction n'est pas rigoureusement définie et varie légèrement avec le vieillissement du réactif : il est donc nécessaire d'étalonner la solution au moment de sa préparation et de renouveler périodiquement cette opération.

Les mesures sont effectuées à l'aide d'une burette à zéro automatique dont le réservoir inférieur est un verre coloré car le réactif est sensible à la lumière.

L'air qui vient au contact de la solution est préalablement desséché par passage sur de la ponce phosphorique.

On dose l'eau, d'une part dans un échantillon-témoin identique à l'alcool qui a servi à l'expérience et d'autre part dans la prise d'essai qui a été au contact avec le gel. La différence entre les deux mesures fournit la quantité d'eau libérée au cours de la réaction.

b) Dosage du méthanol fixé

La rampe à combustion est schématiquement représentée sur la *figure 24*. Elle comprend essentiellement un tube laboratoire T partiellement rempli d'oxyde cuivrique et disposé dans deux fours mobiles F₁ et F₂.

Le courant d'oxygène, produit à partir d'un cylindre commercial, est purifié par passage dans deux condenseurs A refroidis à la température de l'oxygène liquide.

A la sortie du tube T se trouvent trois pièges E qui peuvent être portés à -183°C pour retenir l'eau et le gaz carbonique formés.

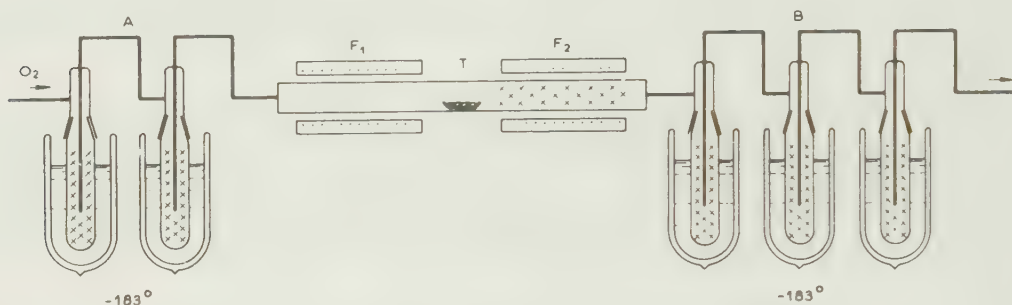


Fig. 24 - Schéma de la rampe à combustion.

On procède de la manière suivante : les deux fours F_1 et F_2 étant écartés au maximum, on place l'échantillon de gel dans la partie moyenne du tube, puis on élève la température de F_2 jusqu'à 800°C . Pendant cette opération, le gel ne subit aucun échauffement et le courant de balayage s'échappe librement à travers les pièges B maintenus à la température ambiante. On place ensuite les condenseurs B dans un bain d'oxygène liquide et on monte en température le four F_1 jusqu'à 800°C . Enfin, on rapproche les deux fours de sorte que l'échantillon se trouve porté à 800°C dans le courant d'oxygène.

On laisse l'opération se poursuivre pendant 3 heures, puis on transporte les trois pièges B, toujours maintenus à -183°C , sur un appareil à vide et on évacue l'oxygène qu'ils contiennent. On réchauffe alors leur contenu à la température ambiante et on élimine l'eau par des passages répétés dans un condenseur à -80°C .

Le gaz carbonique est finalement dosé volumétriquement par une mesure de pression dans un volume thermostaté connu.

2. RESULTATS

On constate un dégagement d'eau et une fixation d'alcool, quelle que soit la température de déshydratation du gel. La stoechiométrie de la réaction, qui peut être caractérisée par le rapport

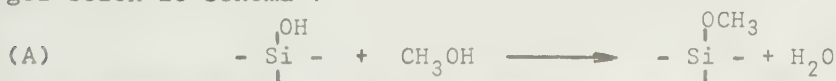
$$R = \frac{\text{nombre de moles d'eau dégagées}}{\text{nombre de moles de méthanol fixées}}$$

varie en fonction de la température de prétraitement de l'échantillon.

C'est ainsi que dans le cas du gel M par exemple, le rapport R décroît progressivement de la valeur $R = 0,95$ à la valeur $R = 0,64$ lorsque la température de déshydratation croît de 100 à 800°C (tableau XIII).

Ces résultats suggèrent l'existence de *deux processus simultanés* : à côté d'une réaction (A) caractérisée par un rapport R égal à 1, il apparaîtrait progressivement, lorsque la température de déshydratation augmente, une réaction (B) qui provoquerait la diminution du rapport R que l'on observe expérimentalement.

On ne peut attribuer (A) à un déplacement par l'alcool de molécules d'eau préexistant à la surface du gel à moins que d'admettre leur existence sur des gels déshydratés au-delà de 700°C , ce qui est très peu probable et, en tout cas, contraire à nos précédents résultats. Il semble donc bien que la réaction (A) soit à une estérification du méthanol par les groupements silanols superficiels du gel selon le schéma :



La réaction (B) pourrait alors consister en une addition du méthanol sur les "doubles-ponts oxygène" selon le schéma :



Il est possible de calculer le nombre des hydroxyles $N(\text{OH}, \text{ap. CH}_3\text{OH})$ qui subsistent sur le gel après le contact et le nombre des "doubles-ponts" $N(\text{DP}, \text{CH}_3\text{OH})$ qui ont participé à la réaction. On a, en effet, sans préjuger du mécanisme intime de (B) :

$$N(\text{OH}, \text{ap. CH}_3\text{OH}) = N(\text{OH}, 0) - [2N(\text{H}_2\text{O}) - N(\text{CH}_3\text{OH})]$$

$$N(\text{DP}, \text{CH}_3\text{OH}) = N(\text{CH}_3\text{OH}) - N(\text{H}_2\text{O})$$

$N(\text{OH}, 0)$ étant le nombre d'hydroxyles, en mole/g, présents avant la réaction sur le gel dégazé à la température 0 (voir chap. III) et

0 déshyd. av. réaction (°C)	100	175	250	350	725	800
0 dégaz. ap. réaction (°C)	95	170	245	345	400	400
N(H ₂ O) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,71	0,67	0,70	0,65	0,47	0,38
N(CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,74	0,73	0,78	0,77	0,62	0,60
R	0,95	0,93	0,90	0,85	0,75	0,64
N(DP, CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,04	0,05	0,08	0,12	0,15	0,21
N(OH, ap. CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	4,76	4,24	3,65	2,86	0,86	0,80
N(OH, ap. B ₂ H ₆) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	-	1,55	1,10	0,54	0,02	0,00
N(OH, 0) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	5,43	4,86	4,28	3,40	1,17	0,97

Tableau XIII - Réaction à la température ordinaire avec l'alcool liquide : résultats relatifs au gel M.

$N(\text{CH}_3\text{OH})$ et $N(\text{H}_2\text{O})$ les quantités d'alcool fixé et d'eau libérée ramenées à l'unité de masse du gel. Les valeurs de $N(\text{DP}, \text{CH}_3\text{OH})$ et $N(\text{OH}, \text{ap. CH}_3\text{OH})$ figurent dans le *tableau XIII* pour chaque température de déshydratation.

On remarque que les "doubles-ponts" commencent à intervenir de façon appréciable pour des températures de prétraitement de l'échantillon voisines de 175 - 250° C et que $N(\text{DP}, \text{CH}_3\text{OH})$ augmente à mesure que le gel est plus fortement déshydraté.

Cette constatation montre qu'il se forme des doubles-ponts oxygène à partir de 200° C environ au cours de la déshydratation thermique, ce qui confirme les conclusions de notre étude par spectrométrie infrarouge (chap. III).

Une comparaison entre les valeurs de $N(\text{OH}, \text{ap. CH}_3\text{OH})$ et de $N(\text{OH}, \text{ap. B}_2\text{H}_6)$ (*tableau XIII*) révèle qu'un grand nombre d'hydroxyles accessibles au diborane échappe à l'action du méthanol.

Ce résultat peut difficilement être attribué à l'encombrement des molécules CH_3OH . Il semble plutôt que la réaction soit fortement limitée par la réaction inverse, ce qui ne saurait étonner de la part d'une estérification.

Pour fournir des renseignements quantitatifs sur les groupements superficiels des gels, il était indispensable que la réaction fût poussée jusqu'à son terme. Nous avons obtenu ce résultat en *modifiant* notre mode opératoire et en opérant à *chaud* avec de la vapeur de méthanol.

Nous avons alors procédé à une étude chimique des phénomènes que nous avons complétée par une analyse spectrométrique infrarouge.

II - ETUDE CHIMIQUE

Nous avons tout d'abord précisé les conditions opératoires les plus favorables par une étude de la réaction à différentes températures. Nous avons ensuite comparé les réactions effectuées sur des échantillons *ayant ou non subi une réhydratation* après leur dégazage. Enfin, nous avons examiné les *produits qui se désorbent* lorsqu'on élève la température du gel après qu'il ait réagi.

Nous avons déterminé les quantités d'alcool fixé et d'eau libérée après chaque contact, ce qui nous a permis de calculer les valeurs du rapport R définissant la stoechiométrie de la réaction dans les différentes conditions expérimentales.

1. MODE OPERATOIRE

L'appareil utilisé est schématiquement représenté sur la *figure 25*.

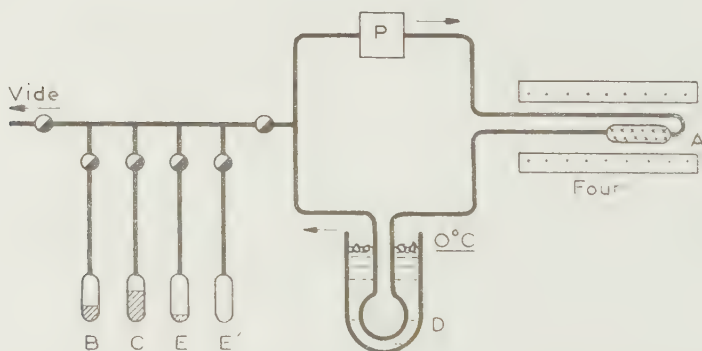


Fig. 25 -Schéma de l'Appareil de réaction.

Avant chaque essai, on introduit 10 cm^3 de méthanol dans chacune des deux cellules identiques B et C et on y dégaze l'alcool, de façon analogue, par des condensations répétées à -195°C sous un vide de 10^{-3} mm de mercure, suivies de réchauffages à la température ambiante.

L'échantillon de gel (1 g environ) est par ailleurs déshydraté en A sous un vide de 10^{-4} mm de mercure, pendant 8 heures, à des températures comprises entre 200 et 875°C .

On procède alors à l'expérience de la façon suivante : une fraction (le quart environ) de l'alcool contenu dans B est transférée en D par une condensation de la vapeur à -196°C ; D est ensuite réchauffé à 0°C et la vapeur d'alcool admise au contact du gel, maintenu à la température choisie pour la réaction. Une pompe aspirante et refoulante P, entièrement réalisée en verre pyrex, assure une circulation des gaz tandis que D demeure plongé dans un bain à 0°C pour que soient évitées les condensations d'alcool dans l'appareil. Au bout de 8 heures de contact, l'alcool résiduel et l'eau dégagée sont condensés dans la cellule E et une deuxième fraction du liquide contenu dans B est introduite dans le circuit réactionnel.

On renouvelle les opérations précédentes jusqu'à ce que la totalité de l'alcool de B ait été utilisée et que l'ensemble des produits de la réaction aient été stockés dans la cellule E. On termine alors en effectuant un dégazage du gel d'une durée de 8 heures, à la température de la réaction : les produits qui se désorbent au cours de ce traitement sont recueillis à -196°C et ajoutés au liquide de la cellule E.

Le dosage par le réactif de KARL FISHER de l'eau contenue dans les cellules C et E donne, par différence, la quantité d'eau dégagée au cours de la réaction. On détermine d'autre part la quantité de méthanol fixé, en brûlant ce dernier dans un courant d'oxygène et en dosant volumétriquement le gaz carbonique formé (voir plus haut).

Pour évaluer les quantités d'eau et d'alcool qui se dégagent lorsqu'on chauffe l'échantillon qui a réagi, au-delà de la température de réaction, on opère de la manière suivante : après avoir recueilli, comme précédemment, les produits qui peuvent se désorber à la température du contact et les avoir ajoutés au contenu de E, on porte le gel à la température désirée et on l'y maintient pendant 8 heures, en condensant dans la cellule E' l'eau et l'alcool libérés par le solide.

On obtient de cette façon un mélange comportant quelques milligrammes seulement de produit. Pour effectuer son analyse, on détend tout d'abord le contenu de E' dans un volume v de 100 cm^3 , suffisant dans toutes nos expériences pour que l'eau soit en totalité sous la forme de vapeur, et on y mesure sa pression p . On brûle alors l'alcool à 800°C en présence d'un excès d'oxygène. On condense ensuite le gaz carbonique et l'eau à -196°C pour évacuer l'oxygène résiduel. On dose finalement le gaz carbonique en mesurant sa pression p' dans le volume v après avoir éliminé l'eau du mélange en la retenant à -80°C dans un condenseur plongé dans un bain d'alcool-carboglace. Les quantités d'eau et d'alcool sont déduites, avec une précision satisfaisante, des valeurs de p et p' .

Ces résultats joints à ceux que fournissent les analyses directes de l'alcool fixé sur le gel et de l'eau présente dans la cellule E permettent, compte tenu du témoin B, d'atteindre les quantités d'eau dégagée et d'alcool fixé sur le gel avant et après l'élévation de température.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons d'abord examiné si le rapport R et les quantités d'alcool fixé variaient avec la température de la réaction.

Pour pouvoir comparer entre eux les résultats obtenus pour différentes températures de réaction sur un échantillon de gel donné, il était nécessaire de ramener le solide à un état de référence après les diverses réactions. Pour cela nous procédions, après chaque contact, à un dégazage de gel dans des conditions identiques quelle qu'ait pu être la température de la réaction.

Nous avons généralement choisi pour cet ultime traitement, la température de déshydratation initiale de l'échantillon. Nous nous sommes toutefois limités à 400° C pour ne pas provoquer la décomposition thermique de l'alcool chimisorbé.

L'eau et le méthanol qui étaient évacués en cours de dégazage, étaient recueillis et ajoutés aux produits de la réaction contenus dans la cellule E.

On constate, par exemple dans le cas de l'Aérosil déshydraté à 400° C et dégazé à 400° C après la réaction (Tableau XIV), que

θ réaction (°C)	25	150	200	300
$N(H_2O)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,34	0,43	0,44	0,44
$N(CH_3OH)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,40	0,48	0,49	0,49
R	0,89	0,89	0,90	0,90

Tableau XIV - Réaction suivie d'un dégazage à 400° C sur des échantillons préalablement déshydratés à 400° C (gel Aérosil).

les quantités d'alcool fixé $N(CH_3OH)$ et d'eau libérée $N(H_2O)$ sont sensiblement indépendantes de la température lorsque la réaction est effectuée au-dessus de $150^\circ C$ selon le mode opératoire décrit plus haut. Par contre, la réaction est moins complète à la température ordinaire : seulement $0,40 \cdot 10^{-3}$ mole/g d'alcool sont fixées au lieu de $0,49 \cdot 10^{-3}$ mole/g. De plus le rapport R est inférieur à celui qui est déterminé à plus haute température : $R = 0,85$ au lieu de $0,90$.

Il semble que cette variation de R soit imputable au caractère incomplet de la réaction plutôt qu'à un changement de son mécanisme en fonction de la température, car on observe une lente augmentation du rapport lorsqu'on prolonge le contact au delà de la durée prévue par le mode opératoire.

Nous avons examiné si ce phénomène se reproduisait lorsque le contact était effectué à haute température. Pour ce faire, nous avons traité par l'alcool à $200^\circ C$ des échantillons de gel préalablement déshydratés à $300, 400, 500^\circ C$ et nous avons arrêté la réaction avant qu'elle n'ait atteint son terme, en ayant soin de recueillir l'eau et l'alcool qui se désorbaient ensuite, lorsque le gel était maintenu pendant 8 heures à $200^\circ C$. Nous avons effectivement constaté que les rapports R ainsi déterminés sont toujours nettement inférieurs à ceux qui caractérisent la réaction totale (*Tableaux XV et XVI*). On est ainsi amené à penser que si les deux réactions (A) et (B) existent, c'est la réaction (B) qui se développe le plus rapidement.

Il ressort des observations précédentes que *les résultats d'expériences conduites sur des échantillons différents ne sont comparables entre eux que si les réactions sont complètes*. Nous avons vérifié qu'il en est toujours sensiblement ainsi lorsqu'elles ont été effectuées à $200^\circ C$ selon notre mode opératoire. Nous avons donc choisi cette température qui n'entraîne pas des durées de contact excessives et qui permet, d'autre part, de traiter tous les échantillons déshydratés au-dessus de $200^\circ C$.

O déshyd. (°C)	300	400	500
$N(H_2O)$ (10^{-3} mol. g $^{-1}$)	0,31	0,23	0,22
$N(CH_3OH)$ (10^{-3} mol. g $^{-1}$)	0,39	0,33	0,36
R	0,80	0,71	0,61
$N(OH, ap. CH_3OH)$ (10^{-3} mol. g $^{-1}$)	0,52	0,43	0,34
$N(DP, CH_3OH)$ (10^{-3} mol. g $^{-1}$)	0,08	0,09	0,14
$N(DP, H_2O)$ (10^{-3} mol. g $^{-1}$)	0,05	0,11	0,16

Tableau XV - Réaction incomplète à 200° C (gel Aérosil).

Nous avons alors étudié systématiquement la réaction, en faisant varier la température de déshydratation préalable du gel et en dosant, dans chaque cas, les quantités d'eau dégagée et d'alcool fixé.

On constate (Tableau XVI) que le rapport R varie en fonction de la température de prétraitement des échantillons. C'est ainsi que dans le cas de l'Aérosil il décroît progressivement de 1,02 à 0,45 lorsque la température de déshydratation s'élève de 200 à 875° C. Les quantités d'eau dégagées $N(H_2O)$ diminuent simultanément de $0,52 \cdot 10^{-3}$ mole/g à $0,18 \cdot 10^{-3}$ mole/g tandis que les quantités d'alcool fixé $N(CH_3OH)$ varient peu et passent de $0,51 \cdot 10^{-3}$ mole/g à $0,40 \cdot 10^{-3}$ mole/g.

O déshyd. (°C)	200	300	400	500	600	700	875
N(H ₂ O) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,52	0,48	0,43	0,35	0,30	0,27	0,18
N(CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,51	0,55	0,53	0,52	0,49	0,47	0,40
R	1,02	0,87	0,81	0,67	0,61	0,58	0,45
N(OH, θ) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,95	0,75	0,57	0,42	0,31	0,22	0,12
N(OH, ap.CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,44	0,34	0,24	0,24	0,20	0,14	0,16
N(OH, ap.E ₂ H ₆) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,33	0,20	0,10	0,04	0,01	0,00	0,01
N(DP, CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0	0,07	0,10	0,17	0,19	0,19	0,22
N(DP, H ₂ O) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0	0,05	0,11	0,16	0,20	0,21	0,22
N(OH _s , ap.CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,11	0,14	0,14	0,20	0,19	0,14	0,15

Tableau XVI -Réaction complète à 200° C (gel Aérosil).

Ces résultats concordent avec ceux de nos expériences à température ordinaire et confirment l'intervention des "doubles-ponts oxygène" à côté des groupements silanols.

On peut d'ailleurs, comme plus haut, calculer le nombre $N(\text{OH}, \text{ap. CH}_3\text{OH})$ des hydroxyles qui subsistent sur le gel après la réaction.

Les valeurs obtenues pour chaque température de déshydratation de l'Aérosil sont rassemblées dans le *Tableau XVI*.

Une comparaison de $N(\text{OH}, \text{ap. CH}_3\text{OH})$ avec $N(\text{OH}, \text{ap. B}_2\text{H}_6)$ montre que la réaction de l'alcool, même poussée à son terme, laisse subsister plus d'hydroxyles que celle du diborane. On note par ailleurs que pour les températures de prétraitement élevées, $N(\text{OH}, \text{ap. CH}_3\text{OH})$ se rapproche de $N(\text{OH}, 0)$ et aurait même tendance à devenir supérieur lorsque l'échantillon est dégazé à 875°C . Ceci traduit l'importance grandissante des "doubles-ponts oxygène" aux hautes températures. On remarque en effet (*Tableau XVI*), que le nombre $N(\text{DP}, \text{CH}_3\text{OH})$ de ces groupements qui interviennent dans la réaction croît progressivement avec la température de prétraitement du gel. Il est nul lorsque l'échantillon a été déshydraté à 200°C et atteint la valeur de $0,22 \cdot 10^{-3}$ mole/g lorsqu'on opère avec un gel dégazé à 875°C .

Nous avons fait figurer dans le *tableau XVI* le nombre des "doubles-ponts oxygène" $N(\text{DP}, \text{H}_2\text{O})$ qui sont réhydratés par action de la vapeur d'eau sur des échantillons d'Aérosil préalablement déshydratés aux différentes températures (voir chap. VI). On constate immédiatement que $N(\text{DP}, \text{H}_2\text{O})$ et $N(\text{DP}, \text{CH}_3\text{OH})$ ont des valeurs très voisines quel que soit l'état d'hydratation du gel.

Il semble donc que les doubles-ponts subissent une réhydratation de type (C) avant de réagir avec le méthanol : la réaction directe (B) impliquerait en effet une réactivité identique de ces groupements vis-à-vis de l'alcool et de l'eau, ce qui est assez peu probable.



Il était dès lors intéressant d'effectuer les réactions sur des gels réhydratés à 200°C et de les comparer aux précédentes.

L'échantillon, préalablement déshydraté à une température comprise entre 200 et 875° C, était soumis, à 200° C et pendant 12 h, à l'action de la vapeur d'eau sous une pression de 2 cm de mercure. On le dégazait ensuite à cette même température pendant 8 heures puis on lui faisait subir l'action du méthanol selon le mode opératoire habituel.

On constate (*Tableau XVII*) que dans ces conditions le rapport R reste voisin de 1 quelle que soit la température de déshydratation initiale, ce qui indique qu'en l'absence des "doubles-ponts oxygène",

θ déshyd. (°C)	200	300	400	500	600	700	875
N(H ₂ O) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,51	0,57	0,54	0,49	0,52	0,47	0,43
N(CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,49	0,55	0,54	0,50	0,50	0,48	0,42
R	1,04	1,03	1,00	0,98	1,04	0,98	1,02
N(OH, ap. CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,46	0,30	0,26	0,24	0,21	0,17	0,14
N(OH, ap. H ₂ O) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,95	0,85	0,80	0,74	0,71	0,65	0,56
N(DP, H ₂ O) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0	0,05	0,11	0,16	0,20	0,21	0,22

Tableau XVII - Réaction à 200° C sur des échantillons réhydratés à 200° C par la vapeur d'eau après avoir été dégazés à la température θ (gel Aérosil).

réhydratés au cours du prétraitement par l'eau, c'est uniquement la réaction (A) qui a lieu. L'examen des résultats rassemblés dans les *tableaux XVI et XVII* montre d'autre part que les quantités d'eau libérée sont toujours plus importantes lorsque l'échantillon a été réhydraté. Par contre, les quantités d'alcool fixé, le nombre des groupements hydroxyles subsistant après la réaction et le nombre des doubles-ponts qui interviennent dans la réhydratation et dans l'action du méthanol sont sensiblement identiques pour une même température de déshydratation.

En définitive, il apparaît donc que l'état du gel après la réaction est *le même* que l'on ait effectué ou non la réhydratation à 200° C. Il est, par conséquent, probable que l'action du méthanol sur un échantillon déshydraté comprend un processus de réhydratation : une partie de l'eau libérée par le mécanisme (A) pourrait donner lieu à une réaction d'addition (C) sur les "doubles-ponts oxygène" avec

$$\begin{array}{c} \text{OH} \qquad \qquad \text{OH} \\ | \qquad \qquad \quad | \\ - \text{Si} - \text{O} - \text{Si} - \end{array}$$

qui seraient susceptibles de réagir, à leur tour, avec l'alcool selon le mécanisme (A).

On devrait ainsi s'attendre à la disparition de tous les hydroxyles superficiels lorsque la réaction est parvenue à son terme. On observe en réalité (*Tableaux XVI et XVII*) qu'une proportion assez importante de ces groupements subsiste puisque le nombre $N(\text{OH}, \text{ap. } \text{CH}_3\text{OH})$ est toujours supérieur au nombre $N(\text{OH}, \text{ap. } \text{B}_2\text{H}_6)$ déterminé par l'action du diborane. Ceci est confirmé par l'étude des produits qui se désorbent lorsqu'on élève la température du gel après la réaction.

Lorsqu'on chauffe l'échantillon qui a réagi, au-delà de la température du contact, on observe un dégagement d'eau et d'alcool jusqu'à 400-450° C. Il apparaît ensuite d'autres produits parmi lesquels nous avons pu identifier, par spectrométrie infrarouge, du gaz carbonique, de l'oxyde de carbone, du méthane et de l'eau. L'étude des différents composés de la dégradation à haute température ne nous

a pas paru à même d'apporter d'amples informations sur la nature du gel ou sur les mécanismes de la réaction. Aussi, nous sommes-nous bornés à examiner la désorption qui a lieu en-dessous de 400-450° C.

Nous avons dosé selon une technique décrite plus haut, les quantités ainsi libérées lorsque le gel est porté, après avoir réagi, soit à 400° C, soit à sa température de déshydratation préalable lorsque celle-ci est inférieure à 400° C. Des dosages de l'alcool restant fixé sur le gel après cette opération et de l'eau dégagée, nous avons déduit les rapports R globaux caractérisant la réaction après l'élévation de température et le nombre des hydroxyles qui subsistent alors sur le gel.

On constate (*tableau XVIII*) que les quantités d'eau et d'alcool libérées au cours du dégazage sont toujours inférieures à 0,05. 10^{-3} mole/g, dans le cas de l'Aérosil. Les quantités d'alcool sont sensiblement constantes. Les quantités d'eau croissent avec la température de déshydratation préalable du gel. La désorption entraîne de cette façon une augmentation du rapport R global et une diminution du nombre d'hydroxyles présents sur le gel. C'est ainsi (*tableaux XVI et XVIII*) que R passe de 0,87 à 0,97 pour l'Aérosil prétraité à 300° C et de 0,61 à 0,75 lorsqu'on opère avec un échantillon préalablement déshydraté à 600° C. Simultanément $N(OH, ap. CH_3OH)$ décroît de $0,34.10^{-3}$ à $0,28.10^{-3}$ mole/g et de $0,20.10^{-3}$ à $0,07.10^{-3}$ mole/g.

On note, de plus, que le nombre des groupements hydroxyles qui disparaissent pendant la désorption, c'est-à-dire la différence entre les valeurs de $N(OH, ap. CH_3OH)$ avant et après cette opération, augmente lorsqu'on élève la température du dégazage initial (cette augmentation serait probablement encore plus importante s'il était possible de chauffer, jusqu'à leur température de prétraitement, les échantillons qui ont été initialement déshydratés au-dessus de 400° C).

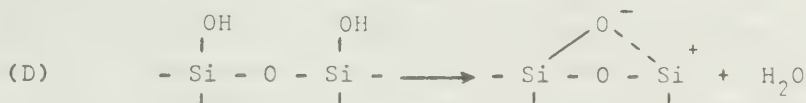
Il en résulte que le dégagement d'eau observé n'est certainement pas provoqué par la désorption d'eau moléculaire présente à la surface du gel : il est en effet peu vraisemblable que des échantillons déshydratés à haute température puissent retenir, après une

réhydratation, plus d'eau moléculaire que s'ils avaient été préalablement dégazés à plus basse température.

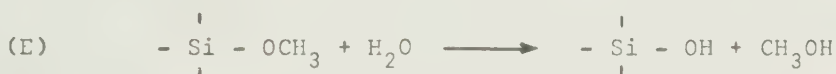
0 déshyd. (°C)	300	400	500	600
0' dégaz. ap. réaction (°C)	300	400	400	400
N(H ₂ O) entre 200°C et 0' (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,005	0,01	0,03	0,04
N(CH ₃ OH) entre 200°C et 0' (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,05	0,04	0,05	0,05
N(H ₂ O, totale) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,48	0,44	0,38	0,34
N(CH ₃ OH, totale) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,50	0,49	0,47	0,44
R global	0,97	0,90	0,81	0,75
N(OH, ap. CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,28	0,18	0,13	0,07
l (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,005	0,01	0,03	0,04
L (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,05	0,06	0,06	0,09

Tableau XVIII - Réaction à 200° C suivie d'un dégazage à la température 0' sur des échantillons préalablement déshydratés à la température 0. (gel Aérosil).

Le dégagement est donc dû à la condensation (réaction D) de certains groupements hydroxyles qui ont échappé à l'action de l'alcool après avoir été régénérés lors du contact. C'est là une nouvelle preuve de l'existence d'une réhydratation du gel au cours de la méthylation.



L'alcool libéré pourrait alors provenir, soit d'une hydrolyse de groupements $-\text{Si}-\text{OCH}_3$ par une fraction de l'eau dégagée (réaction E), soit d'une condensation de groupements $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ avec des hydroxyles voisins (réaction F).



L'intervention probable de la réaction (E) est confirmée par le fait que l'on observe un départ d'alcool lorsqu'on traite par la vapeur d'eau, au-dessus de 200°C , un échantillon de gel qui a préalablement subi l'action du méthanol. La réaction (F), quant à elle, suppose une proximité suffisante des groupements $-\text{OCH}_3$ et $-\text{OH}$, ce qui pourrait être le cas, en particulier, pour des groupements

$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \quad \text{OCH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \end{array}$ qui résulteraient de la réaction de l'alcool avec un seul des deux hydroxyles des groupements $\begin{array}{c} \text{OH} \quad \quad \text{OH} \\ | \quad \quad | \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}- \end{array}$ régénérés à partir des doubles-ponts. Malheureusement, aucun fait expérimental ne permet d'établir avec certitude l'existence de telles réactions.

En définitive, il apparaît donc qu'une certaine quantité de groupements - $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ - O - $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ - reconstitués au cours de la réaction ne peuvent réagir avec l'alcool. Il est difficile de préciser leur nombre du fait de l'intervention possible de la réaction (E). On peut cependant lui assigner des limites inférieure et supérieure : la première L est constituée par le nombre de molécules d'eau dégagées, après la réaction, lors de l'élévation de température, la seconde L par le nombre des "doubles-ponts oxygène" régénérés par les mécanismes (D) et (E) et qui est égal au nombre total de molécules d'eau et d'alcool désorbées pendant le traitement thermique qui suit le contact. On constate (tableau XVIII) que les deux limites augmentent en même temps que la température du prétraitement : elles sont respectivement égales à 0,005. 10⁻³ et 0,05.10⁻³ mole/g pour l'échantillon dégazé à 300° C et à 0,04. 10⁻³ et 0,09.10⁻³ mole/g pour l'échantillon prétraité à 600° C.

Il semblerait donc que le nombre des groupements- $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ - O - $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ - régénérés au cours de la réaction et qui échappent à l'action du réactif devienne de plus en plus grand au fur et à mesure que la température de déshydratation préalable augmente. Ceci est d'autant plus plausible que les résultats précédents ne tiennent pas compte, lorsque l'échantillon a été prétraité au-dessus de 400° C, des groupements - $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ - O - $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ - qui seraient susceptibles de se déshydrater si on pouvait chauffer le gel qui vient de réagir, jusqu'à sa température de dégazage initial, sans provoquer la décomposition thermique de l'alcool chimisorbé.

On peut expliquer ce phénomène de la manière suivante : certains groupements - $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ - O - $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ - qui subsistent après une déshydratation thermique à température donnée pourraient, par suite d'empêchements stériques par exemple, ne pas réagir avec le méthanol. Ces groupements, progressivement déshydratés au fur et à mesure que la température du prétraitement s'élève, subiraient une réhydratation pendant la réaction : ils reprendraient alors un état très proche de

celui qui était le leur initialement et seraient, par conséquent, incapables, pour la plupart, de donner lieu à une réaction avec l'alcool.

Il est cependant très difficile d'apporter une preuve expérimentale à cette hypothèse. En effet, s'il est aisé de vérifier, par comparaison avec les dosages effectués à l'aide du diborane, que de nombreux hydroxyles superficiels subsistent après la réaction (*tableau XVI*), et ceci quelle que soit la température de déshydratation préalable de l'échantillon, il est impossible de préciser leur nature et leur situation sur la surface.

De toutes façons, il semble bien que les hydroxyles des groupements $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ qui échappent à la réaction après avoir été régénérés, ne soient pas les seuls OH superficiels à ne pas être estérifiés par l'alcool. On constate en effet que la quantité $N = 2L$ qui constitue une limite supérieure de leur nombre, au moins tant que la température du prétraitement est inférieure à 400°C , est plus petite que le nombre $N(\text{OH}, \text{ap. } \text{CH}_3\text{OH})$ des hydroxyles qui subsistent à la surface du gel après la réaction (*Tableaux XVI et XVIII*).

Il en résulte que d'autres hydroxyles superficiels ne réagissent pas avec le méthanol. Parmi ceux-ci, il paraît logique de ranger certains groupements $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ qui demeurent sur le gel après le traitement thermique initial. Mais, il est également possible que des hydroxyles accessibles au diborane ne le soient pas à l'alcool méthylique. Il faut de plus tenir compte, pour les échantillons déshydratés au-dessous de 250°C , des molécules d'eau initialement présentes sur le gel. Ces dernières ne peuvent, en effet, être déplacées par l'alcool puisque les réactions effectuées sur des échantillons préalablement déshydratés à $100, 175$ et 200°C et qui contiennent de l'eau moléculaire ainsi que l'a montré notre étude par spectrométrie I.R. (voir chapitre III), conduisent pour R, après dégazage à la température du prétraitement, à des valeurs voisines de 1. Enfin, les réactions peuvent, en dépit des précautions prises, n'être pas complètes : elles

deviennent rapidement très lentes, malgré le renouvellement de réactif destiné à déplacer l'équilibre d'hydrolyse, de telle sorte qu'il peut subsister un certain nombre d'hydroxyles réactifs lorsqu'on arrête l'expérience.

3. CONCLUSION

Les observations précédentes confirment nos premiers résultats et conduisent à penser que l'action du méthanol sur les gels de silice met en jeu deux espèces de groupements de natures différentes. Les variations du rapport R des quantités d'eau dégagée et d'alcool fixé en fonction de la température de prétraitement du gel montrent qu'à côté d'une réaction (A) d'estérification du réactif par les groupements silanols, caractérisée par un rapport R égal à 1, il existe une réaction (B) qui correspond à un rapport R inférieur à 1 et qui fait intervenir les "doubles-ponts oxygène" qui se forment à partir de 200 - 250° C, au cours du processus de déshydratation.

On constate que la réaction conserve les mêmes caractéristiques lorsqu'on élève la température du contact : elle devient seulement plus rapide. Les variations de R avec le degré d'avancement de la réaction sont dues à la différence de vitesse des mécanismes mis en jeu. La disparition rapide de tous les "doubles-ponts oxygène" susceptibles de réagir (*Tableau XV*) indique qu'ils interviennent au début du contact ; l'estérification du réactif par les groupements silanols, probablement ralentie par la réaction inverse, se poursuit ensuite et provoque l'augmentation du rapport R que l'on observe expérimentalement.

Un certain nombre de résultats donnent à penser que la réaction (B) comporte un stade intermédiaire de réhydratation des doubles ponts (réaction C) par une fraction de l'eau formée par la réaction (A). Le fait que l'état du gel après la réaction soit identique, que l'expérience ait été conduite sur des échantillons réhydratés ou non

par la vapeur d'eau après leur dégazage initial, montre que la réaction (C) a certainement lieu. La formation de groupements - $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \\ | \quad \quad | \end{array}$ - pendant le contact confirme cette hypothèse.

On ne peut cependant exclure totalement la possibilité d'une réaction simultanée directe du méthanol sur les "doubles-ponts oxygène". On observerait en effet des faits expérimentaux analogues si de tels groupements réagissaient directement sur l'alcool tandis que d'autres étaient initialement réhydratés par l'eau dégagée. En particulier, les groupements accessibles à l'eau mais non au méthanol, pourraient ainsi être régénérés en groupements - $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \\ | \quad \quad | \end{array}$ - non réactifs.

Il apparaît d'autre part, qu'un plus grand nombre d'hydroxyles sont inactifs ou inaccessibles à l'alcool qu'au diborane ou à l'eau, ce qui indique bien que la notion d'"hydroxyle interne" est relative et dépend, dans une certaine mesure, du réactif utilisé.

Nous avons cherché à préciser ces résultats en effectuant une étude par *spectrométrie infrarouge* des phénomènes.

III - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE

A - ETUDE QUALITATIVE

1. MODE OPERATOIRE

Les prises de spectre sont toujours effectuées selon la technique du "double-faisceau", une cellule identique à celle de mesure, mais dépourvue d'échantillon, étant disposée en permanence dans le faisceau-référence.

L'échantillon (15 mg environ) est préparé selon la méthode habituelle par frittage à la température ordinaire sous une pression de 500 kg/cm². Il est ensuite introduit dans la cellule d'absorption I.R. où il est déshydraté, pendant 8 heures, sous un vide de 10⁻⁴ mm de mercure, à des températures allant jusqu'à 500° C. On enregistre

alors son spectre à la température ordinaire puis on le porte à la température choisie pour réaliser le contact et on introduit dans la cellule de la vapeur de méthanol sous une pression de 10 cm. de mercure environ. On poursuit généralement la réaction, en renouvelant périodiquement l'atmosphère gazeuse de la cellule, jusqu'à ce que le spectre ne subisse plus de modifications : la réaction est alors complète.

On termine en assurant, pendant 8 heures, un vide de 10^{-3} mm. de mercure au-dessus du gel maintenu à la température du contact ou à une température supérieure selon les essais et on enregistre enfin le spectre de l'échantillon à la température ambiante.

2. RESULTATS

a_ Bandes CH

On constate (*Figures 26, 27, 28*) que l'action de l'alcool méthylique provoque, à la température ordinaire ou à chaud, l'apparition de 3 bandes situées à 2860, 2960 et 2995 cm^{-1} (bandes Ba).

Les bandes conservent les mêmes fréquences et des intensités relatives constantes quelle que soit la température de déshydratation préalable du gel et le degré d'avancement de la réaction. Leurs intensités diminuent simultanément lorsqu'on élève la température de l'échantillon qui vient de réagir ou lorsqu'on le soumet à l'action de la vapeur d'eau. Elles s'annulent également en même temps lorsqu'on chauffe le gel au-dessus de 475° C après la réaction.

Nous avons par ailleurs vérifié, en effectuant des essais à l'aide d'une cellule ne comportant pas d'échantillon, que les modifications apportées au spectre par l'action de l'alcool ne peuvent provenir de phénomènes parasites qui feraient intervenir, par exemple, les matières organiques responsables des bandes 2850, 2930 et 2960 cm^{-1} .

Il découle des observations précédentes que les trois absorptions 2860, 2960 et 2995 cm^{-1} correspondent à trois vibrations de valence CH d'un groupement carboné unique, formé, quels que soient l'état d'hydratation de l'échantillon et la température de la réaction, par action du méthanol sur le gel.

Ces conclusions confirment les résultats que nous avons

obtenus par voie chimique. Les schémas réactionnels que nous avons été amenés à proposer, supposaient en effet que le seul groupement carboné formé au cours de la réaction était $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$. On peut donc considérer que ce sont les trois vibrations de valence CH de ce radical qui sont responsables des trois bandes Ba observées, l'imbrication des groupements dans la structure du gel pouvant expliquer la levée de dégénérescence de la vibration antisymétrique.

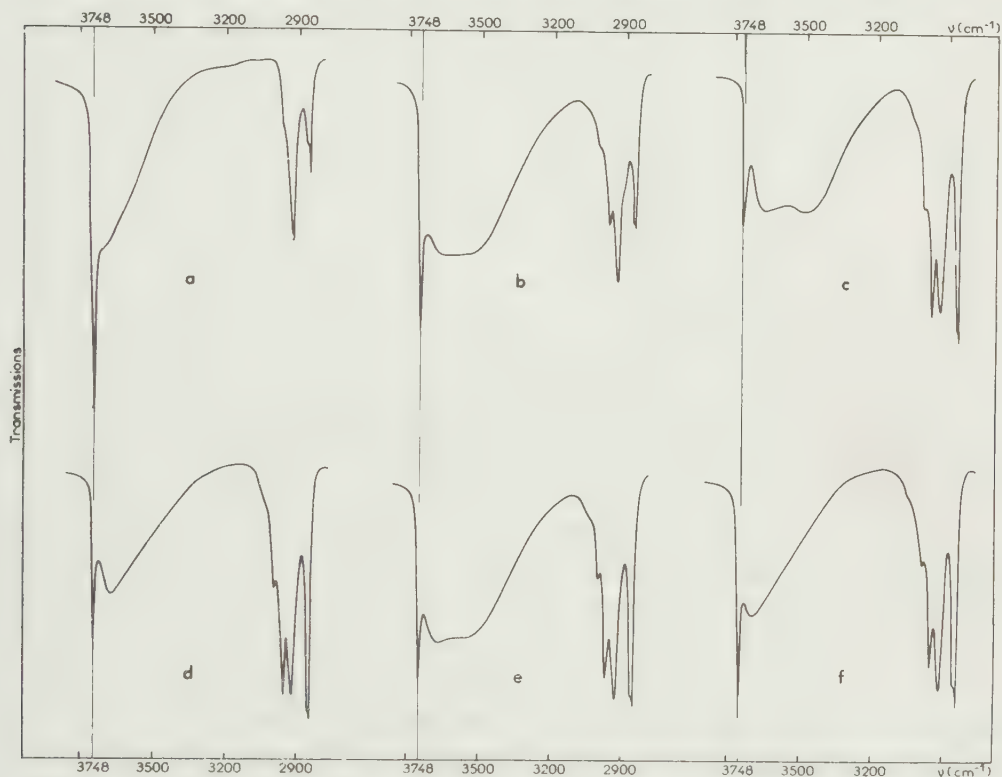


Fig. 26 - Réaction à la température ordinaire sur un échantillon d'Aérosil déshydraté à 300° C. Spectre a : avant réaction ; spectre b : après 12 heures de contact ; spectre c : après 60 heures de contact ; spectre d : après dégazage à 300° C sous vide ; spectre e : après action de la vapeur d'eau pendant 12 heures ; spectre f : après dégazage à 300° C sous vide. (L'échantillon était dégazé sous vide, pendant 8 h. à la température ordinaire, avant l'enregistrement des spectres).

b - Bande OH

On constate, par ailleurs, que la bande de valence OH des gels de silice est considérablement modifiée par l'action du réactif. Son évolution au cours du traitement dépend beaucoup des conditions expérimentales et en particulier de la température à laquelle a lieu le contact .



Fig. 27 - Réaction à 200° C sur un échantillon d'Aérosil déshydraté à 200° C. Spectre a : avant réaction ; spectre b : après réaction.

b₁ - Réaction à la température ordinaire

Nous avons d'abord effectué la réaction à la température ordinaire sur des échantillons déshydratés à des températures comprises entre 100 et 500° C. Nous avons suivi son avancement en enregistrant périodiquement le spectre du gel après avoir, chaque fois, procédé à un dégazage sous vide d'une durée de 8 heures à la température ordinaire.

On observe (Figure 26) une lente diminution de l'intensité d'absorption du côté des faibles longueurs d'onde et un développement simultané des bandes Ba. La bande 3500 cm⁻¹ devient plus importante et l'épaulement 3680 cm⁻¹ mieux dessiné qu'avant l'action du méthanol.

La vitesse de la réaction qui paraît sensiblement indépendante de la température de déshydratation préalable, pour autant que l'on puisse faire des comparaisons entre les différents essais, est faible et décroît encore au fur et à mesure que se poursuit le contact, en dépit de fréquents renouvellement du réactif dans la cellule. C'est

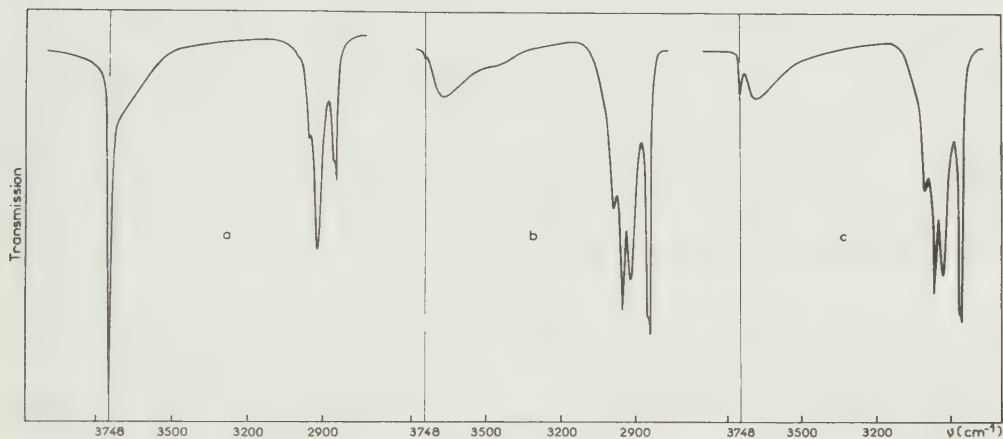


Fig. 28 - Réaction à 200° C sur un échantillon d'Aérosil déshydraté à 500° C. Spectre a : avant réaction ; spectre b : après réaction à 200° C ; spectre c : après dégazage à 400° C.

ainsi que si l'intensité de la bande 3748 cm^{-1} diminue de moitié pendant le premier jour, elle est encore égale au tiers de sa valeur initiale au bout de 5 jours d'expérience totalisant 80 heures de contact effectif.

Il convient de remarquer que l'action du vide à la température ordinaire ne peut probablement éliminer la totalité des molécules d'alcool et d'eau qui se trouvent adsorbées physiquement à la surface du gel après la réaction. Ces molécules modifient l'aspect des spectres du fait de l'absorption de leurs propres groupements OH et de leurs interactions avec les radicaux hydroxyles du solide et rendent l'interprétation des phénomènes beaucoup plus délicate.

Pour éviter cette adsorption et les inconvénients qui en découlent, nous avons chauffé les échantillons qui avaient réagi, jusqu'à leur température de déshydratation initiale et les y avons maintenus sous vide pendant 8 heures.

On constate que cette opération provoque une importante diminution de l'intensité de la bande 3500 cm^{-1} qui disparaît pratiquement complètement lorsque le dégazage est effectué au-dessus de 300°C environ. L'intensité de la bande 3748 cm^{-1} augmente faiblement, celle des absorptions Ba décroît dans des proportions également minimes. On assiste cependant à une brusque disparition de ces dernières lorsqu'on élève la température au-delà de $450\text{--}475^\circ\text{C}$: ce phénomène, qui correspond à la décomposition thermique des produits chimisorbés et que l'on a déjà observé par voie chimique, confirme l'attribution que nous avons donnée aux bandes Ba.

Après avoir subi le traitement précédent, les échantillons ont enfin été soumis, pendant 8 heures, à l'action de la vapeur d'eau, à la température ordinaire et sous une pression de 1 cm de mercure environ.

Les spectres obtenus après un dégazage poursuivi pendant 8 h. à la température ordinaire sont très voisins de ceux qui ont été enregistrés immédiatement après la réaction (voir *figure 26*). On note en particulier l'existence d'une forte bande à 3500 cm^{-1} . Un chauffage sous vide à la température de déshydratation préalable affaiblit à nouveau cette bande et la fait même disparaître au-dessus de 300°C . On remarque, par ailleurs, que le traitement par l'eau cause une légère diminution de l'intensité des absorptions Ba en même temps qu'une augmentation de celle de la bande 3748 cm^{-1} .

b₂ - Réaction à 200°C

Devant le caractère incomplet des réactions à la température ordinaire, nous avons procédé, comme lors de notre étude chimique, à une série d'essais à 200°C . Nous avons d'ailleurs vérifié que des

températures de contact plus élevées ne conduisaient pas, pour un échantillon donné, à des réactions sensiblement plus complètes.

On constate que la réaction est beaucoup plus rapide qu'à la température ordinaire : 24 heures de contact et deux renouvellements du réactif sont suffisants pour en atteindre le terme. Elle est également plus complète. C'est ainsi que la bande 3748 cm^{-1} disparaît totalement et qu'il ne subsiste dans la région $3900 - 2900\text{ cm}^{-1}$ qu'une large absorption dont le maximum est voisin de 3680 cm^{-1} et dont l'intensité décroît au fur et à mesure que la température de déshydratation préalable du gel augmente. L'épaulement 3500 cm^{-1} est bien dégagé lorsque l'échantillon a été initialement dégazé à 200° C . Il est, par contre, à peine marqué pour les températures de prétraitement supérieures à 300° C . (*Figures 27 et 28*).

On note, par ailleurs, que trois bandes assez importantes apparaissent à 2860 , 2960 et 2995 cm^{-1} , identiques aux absorptions Ba des essais précédents.

Si les échantillons sont soumis après la réaction et pendant 8 heures à un chauffage sous vide à leur température de prétraitement, une très faible bande prend naissance à 3748 cm^{-1} tandis que diminuent les intensités des bandes Ba. On observe simultanément un affaiblissement de l'absorption 3680 cm^{-1} et la disparition de l'épaulement 3500 cm^{-1} .

3. DISCUSSION

a_ Réaction à la température ordinaire

Le phénomène le plus intéressant dans l'évolution de la bande OH au cours des réactions à la température ordinaire est, à côté de l'affaiblissement de la bande 3748 cm^{-1} , l'apparition d'une *importante absorption aux alentours de 3500 cm^{-1}* .

Il importe, en premier lieu, d'examiner si cette bande est due à la présence d'alcool à la surface du gel ou si elle correspond à l'épaulement qui est visible au voisinage des mêmes fréquences sur le spectre des gels simplement déshydratés et que l'action du réactif ferait "émerger" par suite de l'élimination des absorptions voisines.

Il ne semble pas, tout d'abord qu'elle puisse être attribuée à la vibration OH de molécules d'alcool adsorbées à la surface du solide : de telles molécules donnant, en effet, naissance à des absorptions CH, l'effacement de la bande 3500 cm^{-1} devrait s'accompagner d'une importante diminution de l'intensité du massif CH lorsqu'on chauffe l'échantillon après la réaction. Les résultats expérimentaux montrent qu'il n'en est rien.

La possibilité d'un déplacement de la bande d'absorption de certains hydroxyles superficiels par suite d'interactions avec des molécules adsorbées est à écarter pour la même raison.

On peut également remarquer que le développement considérable de la bande 3500 cm^{-1} que l'on note après l'action de la vapeur d'eau, ne peut provenir de molécules d'alcool qui se seraient formées, au cours de l'expérience, par hydrolyse de groupements $\text{-}\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{Si}}}\text{-O-CH}_3$ puisque le traitement thermique final ne modifie pratiquement pas l'intensité du massif CH.

Il semble donc que la bande 3500 cm^{-1} ne soit autre que celle qui se manifeste par un épaulement à cette fréquence sur les spectres des gels non traités : la méthylation provoquerait simplement un dégagement de la bande du fait de l'élimination des groupements silanols qui absorbent dans son voisinage.

On observe qu'une légère élévation de la température de l'échantillon après la réaction (à 150° C par exemple) provoque une forte diminution de la bande. Il est très peu probable que des groupements silanols puissent se condenser, avec élimination d'eau, à des températures aussi modérées. Nous avons d'ailleurs montré précédemment que c'est uniquement de l'eau moléculaire présente sur le gel qui s'élimine au-dessous de 200° C . On est donc amené à considérer

que la bande 3600 cm^{-1} est due, au moins partiellement, à des molécules d'eau, ce qui est conforme aux conclusions de notre étude par action du diborane.

Il est alors intéressant d'examiner si la bande est absente lorsqu'il n'existe plus d'eau moléculaire sur le solide. On constate, dans le cas de l'Aérosil par exemple, qu'un épaulement est encore nettement perceptible après un chauffage de l'échantillon à 250°C et qu'il ne disparaît qu'entre 275 et 325°C , alors que toute l'eau est éliminée de ce solide dès 240°C environ (voir chapitre III).

Il en résulte que la bande 3500 cm^{-1} ne relève pas exclusivement des molécules H_2O mais également de groupements silanols fortement liés entre eux par des ponts hydrogène. La disparition de la bande dès 300°C environ indique qu'il s'agit bien là de groupements très proches et par conséquent capables de se condenser deux à deux, avec élimination d'eau, dès que la température dépasse 200°C environ. Cette proximité est d'ailleurs confirmée par l'importante diminution de leur fréquence de vibration par rapport à celle des groupements libres ($\Delta\nu = 250\text{ cm}^{-1}$).

L'affaiblissement de la bande 3748 cm^{-1} , joint au développement simultané des absorptions Ba, conduit à penser que le méthanol réagit sur les groupements silanols du gel selon le schéma (A), en donnant naissance à des groupements $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ responsables des bandes Ba.

L'augmentation de l'intensité de la bande 3500 cm^{-1} traduit le fait qu'une partie de l'eau libérée dans la réaction s'adsorbe sur le gel à la température ordinaire ou réhydrate des "doubles-ponts oxygène" avec formation de groupements silanols voisins et, par conséquent, susceptibles de développer des liaisons hydrogène entre eux. Cette eau est éliminée, en partie ou en totalité suivant la température, par le chauffage sous vide qui succède à la réaction et donne lieu, en se dégageant, à une légère hydrolyse des radicaux $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$:

d'où la petite diminution d'intensité des bandes CH et le développement corrélatif de la bande 3748 cm^{-1} que l'on constate expérimentalement. Le traitement par le vapeur d'eau à la température ordinaire permet à des molécules d'eau de se fixer à nouveau et selon les mêmes mécanismes. Elles sont ensuite éliminées par un chauffage sous vide, en hydrolysant un petit nombre de groupements $\begin{array}{c} | \\ \text{Si} - \text{O} - \text{CH}_3 \end{array}$ de la même manière que précédemment.

Des résultats précédents, il ressort qu'au cours de la réaction à la température ordinaire, de l'eau, apportée par le réactif ou formée par action de l'alcool sur des radicaux silanols, se fixe à la surface du gel. La présence d'une importante bande à 3500 cm^{-1} après le contact montre que l'eau moléculaire adsorbée n'est pas déplacée par l'alcool méthylique. Dès lors, les groupements silanols qui lui servent de points d'ancrage, comme le pensent la plupart des auteurs, échappent à l'action du réactif. Par ailleurs, un grand nombre de groupements silanols libres et par conséquent non gênés par des molécules d'eau, subsistent après un contact poursuivi pendant 80 heures à la température ordinaire. Il semble que ceci soit dû à une vitesse de réaction trop faible ou à un empêchement stérique provoqué par l'eau adsorbée, puisque les essais effectués à 200°C conduisent, comme nous allons le voir, à une méthylation beaucoup plus complète de la surface.

b— Réaction à 200°C

On constate en effet qu'à 200°C l'alcool élimine tous les groupements silanols libres, ainsi qu'en témoigne la disparition, en fin d'essai, de la bande 3748 cm^{-1} . Certains hydroxyles, responsables de la bande 3680 cm^{-1} et dont le nombre décroît lorsque s'élève la température de déshydratation préalable, échappent cependant à la réaction. Nous avons déjà observé une bande identique après action du gaz chlorhydrique (79) et du diborane. Il semble donc que ce soient les mêmes groupements qui subsistent dans toutes ces réactions : il s'agit

très probablement de *radicaux silanols situés dans la masse du gel* et par là même, inaccessibles aux réactifs.

L'épaulement que l'on distingue, après le contact, aux environs de 3500 cm^{-1} , sur le spectre des échantillons initialement dégazés au-dessus de 300°C , ne peut provenir de molécules d'eau puisque celles-ci sont incapables de s'adsorber dans ces conditions. Il doit donc correspondre à des groupements silanols très voisins qui ont été régénérés à partir des "doubles-ponts" au cours de la réaction et qui n'ont pu réagir avec l'alcool du fait d'empêchements stériques dus à leur proximité ou à leur situation sur des portions de la surface accessibles à l'eau mais non au méthanol.

La disparition de l'épaulement 3500 cm^{-1} , à la suite du chauffage de l'échantillon après la réaction, traduit alors l'élimination par condensation de ces groupements. Une partie de l'eau ainsi formée se dégage, ainsi que nous l'avons observé lors de notre étude chimique, tandis qu'une autre partie sert à hydrolyser des groupements $\text{Si} - \text{O} - \text{CH}_3$: d'où l'apparition d'une petite bande 3748 cm^{-1} et l'affaiblissement des absorptions Ba que l'on note à la suite de ce traitement. La diminution d'intensité de la bande 3680 cm^{-1} que l'on constate simultanément, pourrait indiquer que des hydroxyles internes ont été réhydratés au cours de la réaction. La notion d'"hydroxyle interne" est en effet relative et dépend du réactif utilisé : certains sites "internes" peuvent être accessibles aux molécules d'eau sans l'être aux molécules de méthanol plus volumineuses.

On peut penser cependant que cette diminution n'est qu'apparente et provient de la disparition de l'épaulement 3500 cm^{-1} : ceci rendrait compte, en particulier, de ce que la modification est surtout sensible du côté des grandes longueurs d'onde.

Il est, de toutes façons, fort probable que les groupements silanols superficiels absorbent de façon continue entre les bandes 3748 et 3500 cm^{-1} , leur fréquence de vibration s'abaissant au fur et à

mesure que leurs distances mutuelles diminuent, c'est-à-dire que leurs interactions augmentent. Il en résulte que dans la région 3680 cm^{-1} , se superpose à l'absorption *principale* qui est due à des hydroxyles internes, une absorption *secondaire* provoquée par des groupements silanols superficiels qui sont de plus en plus proches les uns des autres à mesure que l'on se déplace vers les grandes longueurs d'onde : ils vont donc progressivement devenir moins réactif vis-à-vis du méthanol et se comporter de façon analogue à ceux qui sont responsables de la bande 3500 cm^{-1} .

Il est, de plus, possible qu'il intervienne dans cette région une absorption *tertiaire* due à des radicaux silanols superficiels situés dans le voisinage immédiat de groupements $\text{-}\overset{\text{Si}}{\underset{|}{\text{O}}}\text{-CH}_3$ qui les empêcheraient de réagir avec l'alcool. L'élévation de température du gel après le contact pourrait, dans ce cas, provoquer une réaction inverse du processus B : de là, la diminution d'intensité de la bande 3680 cm^{-1} .

Nous avons également noté une telle diminution, en même temps qu'un affaiblissement de l'épaulement 3500 cm^{-1} , lorsqu'on soumettait à l'action du diborane, un gel qui avait subi, aussi complètement que possible, la réaction du méthanol. Ce résultat qui s'explique aisément par les petites dimensions de la molécule B_2H_6 et plus encore par celles des radicaux auxquels cette dernière donne naissance avant de réagir, est conforme aux observations précédentes et aux mesures que nous avons effectuées par voie chimique : nous avons en effet constaté alors qu'il subsistait plus d'hydroxyles sur un gel préalablement déshydraté à une température donnée après l'action du méthanol qu'après celle du diborane.

4. CONCLUSION

L'étude qualitative précédente a mis en évidence la réaction A de l'alcool méthylique sur les groupements silanols et a montré que le réactif ne pouvait déplacer l'eau moléculaire du gel, mais elle n'a apporté aucune confirmation de l'existence de la réaction B sur les "doubles-ponts oxygène". Ceci était d'ailleurs facile à prévoir puisque les deux réactions conduisent aux mêmes groupements $\text{-}\overset{\text{Si}}{\underset{|}{\text{O}}}\text{-CH}_3$

à partir des mêmes radicaux initiaux ou intermédiaires - $\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}} - \text{OH}$. Tout juste pouvait-on espérer noter une augmentation de l'intensité des bandes OH au début de la réaction si le mécanisme B comprenait un premier stade de réhydratation des doubles-ponts (C) : à la disparition d'un hydroxyle selon la réaction A correspond en effet la production d'une molécule d'eau et par conséquent la formation possible de deux groupements silanols. Il ne nous a jamais été possible d'observer un tel phénomène mais on ne peut naturellement en conclure à l'absence de la réaction B ni même, d'ailleurs, à celle du mécanisme (C) car il est fort probable que l'eau produite par la réaction A n'est pas utilisée en totalité, même au début du contact, pour réhydrater les "doubles-ponts oxygène".

On peut remarquer toutefois que si le mécanisme B intervient, il doit se former davantage de groupements - $\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}} - \text{O} - \text{CH}_3$ qu'il ne disparaît de groupements silanols sur le gel. Pour mettre en évidence ce comportement particulier et faire apparaître, ainsi, le rôle des "doubles-ponts oxygène", il fallait donc procéder à une étude quantitative des spectres.

B — ETUDE QUANTITATIVE

Il s'agissait essentiellement d'évaluer le nombre des radicaux silanols et des groupements - $\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}} - \text{O} - \text{CH}_3$ présents sur le gel avant et après la réaction.

1. DOSAGE DES RADICAUX SILANOLS

a_ Avant réaction

nous avons utilisé la méthode qui a été décrite en détail au chapitre III. Rappelons qu'elle met en oeuvre des densités optiques

intégrées, ramenées à l'unité de masse de gel :

$$D_m^{\text{OH}} = 1/M \int_{2800 \text{ cm}^{-1}}^{3600 \text{ cm}^{-1}} \log_{10}(I_0/I) dv$$

que l'on déduit des spectres, enregistrés selon la technique du double faisceau, en construisant les courbes $\log_{10}(I_0/I_r)(I_r/I)$ en fonction du nombre d'ondes v , I/I_r étant lu sur les spectres et I_0/I_r sur la courbe (C) obtenue par extrapolation à partir du spectre tracé après déshydratation à 500° C (voir *figure 17*).

Si on porte les valeurs de D_m^{OH} ainsi calculées pour des échantillons déshydratés thermiquement à différentes températures θ , en fonction du nombre total d'hydroxyles $N(\text{OH}, \theta)$ qui subsistent sur 1 g de gel à ces températures, on obtient une même courbe (Γ) pour tous les échantillons d'un même gel, quelles que soient leur masse et la pression de pastillage, pourvu qu'ils aient été frittés à l'aide de la même matrice. (Γ) est constituée par deux segments de droite, comportant généralement un élément curviligne intermédiaire.

Il est possible, au moyen de cette courbe, d'évaluer les coefficients inconnus figurant dans l'équation (IV chapitre III). Cette dernière permet alors de calculer les nombres $N(\text{SiOH}, \text{av. CH}_3\text{OH})$ et $N(\text{H}_2\text{O}, \text{av. CH}_3\text{OH})$ de groupements silanols et de molécules d'eau présents sur 1 g de gel avant la réaction.

Le calcul a été effectué une fois pour toutes (voir chapitre III), de sorte qu'il suffit de mesurer la température de dégazage de l'échantillon pour connaître immédiatement les valeurs de $N(\text{SiOH}, \text{av. CH}_3\text{OH})$ et $N(\text{H}_2\text{O}, \text{av. CH}_3\text{OH})$.

Il est néanmoins très utile de comparer la valeur de D_m^{OH} effectivement déduite des spectres avec celle que fournit la courbe (Γ) pour cette température : ceci permet de vérifier que la courbe (Γ) est utilisable dans les conditions actuelles et que la valeur de M introduite dans le calcul de D_m^{OH} est bien correcte, autrement dit, que

l'échantillon n'a pas été brisé au cours de son introduction dans la cellule ou lors des opérations qui ont suivi.

b_ Apres réaction

Nous avons vu précédemment que le réactif ne déplace pas l'eau moléculaire qui reste fixée sur le gel après un traitement sous vide à 200° C : l'élimination des *seuls groupements silanols* est donc à l'origine de la diminution de D_m^{OH} que l'on observe au cours de la réaction.

L'équation (IV, chapitre III) montre alors que l'on a :

$$(I) \quad D_m^{OH} (ap.CH_3OH) - D_m^{OH} (av.CH_3OH) = \frac{A(OH,SiOH)}{S} \left[N(SiOH,ap.CH_3OH) - N(SiOH,av.CH_3OH) \right]$$

Dans cette expression, la valeur du coefficient $A(OH,SiOH)/S$ est connue. Il suffit, par conséquent, de mesurer la densité optique D_m^{OH} sur les spectres enregistrés avant et après le contact avec le méthanol pour en déduire le nombre de groupements silanols subsistant alors sur le gel : $N(SiOH,ap.CH_3OH)$.

2. DOSAGE DES RADICAUX METHYLES

Nous avons procédé au dosage à partir des bandes 2860, 2960 et 2995 cm^{-1} (bandes Ba). Le chevauchement des trois absorptions nous interdisant de les exploiter séparément, nous les avons considérées dans leur ensemble.

On peut montrer, de la même façon que pour les radicaux hydroxyles, que la densité optique, ramenée à l'unité de masse du gel et intégrée sur le domaine spectral 2800-3050 cm^{-1} correspondant aux bandes Ba, est proportionnelle au nombre de groupements méthyles présents sur 1 g du solide. On a en effet :

$$(II) \quad \log_{10} I_0/I = (\epsilon_{1\nu} + \epsilon_{2\nu} + \epsilon_{3\nu}) C_{CH_3} \cdot d$$

I_0 et I étant les intensités du rayonnement de fréquence ν avant et après absorption par les radicaux $-CH_3$ de l'échantillon, $\epsilon_{1\nu}$, $\epsilon_{2\nu}$ et $\epsilon_{3\nu}$ les coefficients d'absorption pour la radiation de fréquence ν pour les bandes 2860, 2960 et 2995 cm^{-1} , C_{CH_3} la concentration volumique en groupements $-CH_3$ et d la longueur du parcours dans la substance absorbante. Comme précédemment, on peut écrire :

$$(III) \quad C_{CH_3} \cdot d = \frac{M}{S} \frac{N}{S} N(CH_3)$$

en appelant $N(CH_3)$ le nombre de groupements méthyles par gramme de gel.

L'intégration membre à membre de la relation (II) conduit, compte tenu de l'équation (III), à l'expression (IV) :

$$(IV) \quad \frac{1}{M} \int_{2800 \text{ cm}^{-1}}^{3050 \text{ cm}^{-1}} \log_{10} I_0/I = (A_{CH_3}/S) N(CH_3)$$

avec

$$A_{CH_3} = \int_{2800 \text{ cm}^{-1}}^{3060 \text{ cm}^{-1}} (\epsilon_{1\nu} + \epsilon_{2\nu} + \epsilon_{3\nu}) d\nu$$

Les coefficients $\epsilon_{1\nu}$, $\epsilon_{2\nu}$, $\epsilon_{3\nu}$ n'étant fonction que de la fréquence, le terme A_{CH_3} est une constante. La relation (IV) exprime alors que la densité spécifique intégrée $D_m^{CH_3}$ est proportionnelle à $N(CH_3)$.

$$(V) \quad D_m^{CH_3} = (A_{CH_3}/S) N(CH_3)$$

Pour déterminer le facteur A_{CH_3}/S , il suffirait de connaître un couple de valeurs $D_m^{CH_3}$ et $N(CH_3)$. Nous avons vu, lors de notre étu-

de chimique, que seule la réaction (A) a lieu quand on soumet à l'action du méthanol des échantillons préalablement dégazés au-dessous de 200° C. Le nombre des groupements silanols qui disparaissent est donc, dans ce cas, *exactement égal* à celui des groupements $\text{Si} - \text{O} - \text{CH}_3$ formés. On a :

$$N(\text{SiOH}, \text{av. CH}_3\text{OH}) - N(\text{SiOH ap. CH}_3\text{OH}) = N(\text{CH}_3)$$

Les équations (I) et (V) conduisent alors à la relation (VI):

$$(VI) \quad \frac{A_{\text{CH}_3}}{S} = \frac{A(\text{OH}, \text{SiOH})}{S} \cdot \frac{D_m^{\text{OH}}}{D_m^{\text{OH}}(\text{ap. CH}_3\text{OH}) - D_m^{\text{OH}}(\text{av. CH}_3\text{OH})}$$

La courbe (I) fournissant la valeur du rapport $A(\text{OH}, \text{SiOH})/S$, *une seule expérience*, effectuée dans les conditions précédentes, sera donc nécessaire pour déduire la valeur du coefficient A_{CH_3}/S des mesures de D_m^{OH} et de $D_m^{\text{CH}_3}$. Dès lors la relation (V) permettra de calculer $N(\text{CH}_3)$ à partir de $D_m^{\text{CH}_3}$, *quelles que soient la température du dégazage initial de l'échantillon et les conditions expérimentales.*

Pour déterminer $D_m^{\text{CH}_3}$, on opère de la même façon que pour D_m^{OH} . Il faut toutefois tenir compte des bandes parasites dues aux produits organiques déposés sur les fenêtres de la cellule. Puisque, comme nous l'avons vérifié, l'action du réactif ne modifie pas ces absorptions, il suffit de retrancher la densité optique intégrée mesurée sur les spectres avant le contact, de la densité optique intégrée globale, calculée après la réaction.

Nous avons comparé (*Tableau XIX*) les résultats obtenus pour A_{CH_3}/S à la suite de réactions effectuées à différentes températures sur des gels préalablement dégazés à 75, 100 et 200° C.

On constate que la relation (VI) fournit toujours des valeurs très voisines de $3,05 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, pourvu que l'on termine les essais par un traitement sous vide des échantillons à leur température

de déshydratation initiale. On remarque que les écarts les plus importants correspondent aux réactions qui ont été conduites aux températures les plus modérées sur les gels faiblement déshydratés. Ceci résulte de l'imprécision du calcul de $D_m^{CH_3}$ et D_m^{OH} qui ne met alors en oeuvre que de très petites quantités.

θ déshyd. (°C)	75		100		200	
θ réaction (°C)	25	50	50	95	100	150
A_{CH_3}/S ($10^6 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)	2,75	3,25	2,90	3,20	3,10	3,05

Tableau XIX - Valeurs obtenues pour A_{CH_3}/S .

La concordance des résultats est néanmoins satisfaisante. Elle montre que les hypothèses qui ont été formulées pour effectuer le calcul sont fondées. Elle confirme, en particulier, que seuls les groupements silanols participent à la réaction lorsque le gel est déshydraté en-dessous de 200° C et que le réactif ne peut déplacer l'eau moléculaire qui subsiste après un traitement sous vide de l'échantillon.

On peut remarquer, par ailleurs, que la connaissance du terme A_{CH_3}/S permet d'évaluer l'intensité intégrée A_{CH_3} correspondant aux trois bandes de valence CH des groupements méthyles. On obtient pour A_{CH_3} la valeur $5,4 \cdot 10^6 \text{ cm} \cdot \text{mole}^{-1}$, voisine de celle déterminée par FRANCIS (84) pour le même groupement dans les esters organiques ($5,1 \cdot 10^6 \text{ cm} \cdot \text{mole}^{-1}$).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Nous avons tout d'abord appliqué les méthodes de dosage précédentes aux spectres enregistrés après un contact à 200° C (exceptionnellement à 100° C pour les échantillons prétraités à 100° C seulement) (voir *étude qualitative*).

On constate (*tableau XX*) que si la différence $\Delta N(\text{SiOH})$ entre $N(\text{SiOH}, \text{av. CH}_3\text{OH})$ et $N(\text{SiOH}, \text{ap. CH}_3\text{OH})$ est sensiblement égale à $N(\text{CH}_3)$ lorsqu'on opère avec des gels préalablement dégazés à 100 et 200° C, elle est *inférieure* à ce nombre lorsque le solide a été déshydraté au-dessus de 200° C et l'écart entre les deux valeurs *augmente* au fur et à mesure que la température du prétraitement s'élève. C'est ainsi que pour l'Aérosil dégazé à 500° C les quantités $N(\text{CH}_3)$ et $\Delta N(\text{SiOH})$ sont respectivement égales à $0,53.10^{-3}$ et seulement $0,21.10^{-3}$ mole/g. Il en résulte que la *seule réaction (A)* ne peut expliquer les phénomènes lorsque le gel est déshydraté au-dessus de 200° C.

Les variations du rapport R avaient déjà révélé cette particularité lors de notre étude chimique. Nous avons alors supposé que les "doubles-ponts oxygène" qui prennent naissance à partir de cette température au cours du processus de déshydratation thermique, pouvaient intervenir à côté des groupements silanols et réagir selon la réaction (B), soit directement, soit par l'intermédiaire de la réaction d'hydrolyse (C). Les présentes observations paraissent apporter une confirmation à ces conclusions.

On peut cependant se demander si les réactions qui ont été étudiées par les deux méthodes sont bien les mêmes : elles ont, en effet, été effectuées selon des modes opératoires différents et sur des échantillons qui, s'ils étaient de même nature, n'en différeraient pas moins considérablement par la masse et l'état du solide. La comparaison des valeurs obtenues dans l'un et l'autre cas pour le paramètre expérimental $N(\text{CH}_3) = N(\text{CH}_3\text{OH})$ permet de répondre à cette question.

θ déshyd. (°C)	100	200	300	400	450	500
θ réaction (°C)	100	200	200	200	200	200
N(SiOH, av. CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,86	0,86	0,75	0,57	0,50	0,42
N(SiOH, ap. CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,45	0,39	0,35	0,24	0,23	0,21
Δ N(SiOH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,41	0,47	0,40	0,33	0,27	0,21
N(CH ₃) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,39	0,48	0,53	0,55	0,53	0,53
N(H ₂ O, calc.) (10 ⁻³ mol. g ⁻¹)	0,40	0,48	0,47	0,44	0,40	0,37
R calc.	1,02	1,00	0,99	0,80	0,76	0,70
N(DP, CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,00	0,00	0,06	0,11	0,13	0,16

Tableau XX - Résultats relatifs à l'Aérosil.

On constate (tableaux XVI et XX) que ces valeurs sont toujours égales à moins de 6 % près. Il semble donc bien et ceci concorde avec nos résultats antérieurs, que le pastillage du gel n'affecte pas sensiblement les propriétés du solide. Nous allons, par conséquent, pouvoir comparer entre eux les résultats acquis à l'aide des deux méthodes et examiner si les mécanismes avancés (A) et (B) sont capables d'expliquer l'ensemble des données fournies par la spectrométrie.

Nous avons calculé à partir des valeurs expérimentales $\Delta N(\text{SiOH})$ et $N(\text{CH}_3)$ et en supposant uniquement les réactions (A) et (B), les quantités d'eau $N(\text{H}_2\text{O}, \text{calc.})$ qui ont été dégagées au cours du contact.

On montre aisément que $N(\text{H}_2\text{O}, \text{calc.})$ est donné par la relation (VII) :

$$(VII) \quad N(\text{H}_2\text{O}, \text{calc.}) = \frac{1}{2} [\Delta N(\text{SiOH}) + N(\text{CH}_3)]$$

Les valeurs ainsi obtenues (*tableau XX*) et qui sont très voisines de celles que nous avons fournies notre étude chimique, permettent alors d'évaluer le rapport R calc. :

$$R \text{ calc.} = \frac{N(\text{H}_2\text{O}, \text{calc.})}{N(\text{CH}_3)}$$

On note que ce rapport diffère de moins de 3 %, pour chaque température de déshydratation préalable du gel, de celui qui résultait des dosages effectifs de l'eau dégagée et d'alcool fixé.

Nous avons, par ailleurs, exploité de façon identique les spectres que nous avons enregistrés après avoir fait subir un traitement thermique sous vide à l'échantillon qui avait réagi et ceux que nous avons tracés en opérant avec des gels réhydratés par la vapeur d'eau à 200° C.

Les résultats, rassemblés dans les *tableaux XXI et XXII*, montrent que le calcul conduit toujours pour $N(\text{H}_2\text{O}, \text{calc.})$ et R calc. à des valeurs *très proches* de celles de l'expérience. *Cet accord implique l'intervention des "doubles-ponts oxygène" dans la réaction du méthanol sur les gels de silice.*

On peut d'ailleurs, en utilisant la relation (VIII), atteindre le nombre de ces groupements qui participent ainsi à la réaction :

$$(VIII) \quad N(\text{DP}, \text{CH}_3\text{OH}) = N(\text{CH}_3) - N(\text{H}_2\text{O}, \text{calc.})$$

θ déshyd. (°C)	200	300	400	500
N(SiOH, av. CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,86	0,85	0,80	0,74
N(SiOH, ap. CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,39	0,32	0,26	0,22
Δ N(SiOH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,47	0,53	0,54	0,52
N(CH ₃) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,48	0,51	0,49	0,52
N(H ₂ O, calc.) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,48	0,52	0,52	0,52
R calc.	1,00	1,02	1,06	1,00
N(DP, CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0	0	0	0

Tableau XXI - Réaction à 200° C sur des échantillons réhydratés à 200° C par la vapeur d'eau après avoir été dégazés à la température θ (gel Aérosil).

N(DP, CH₃OH) est nul pour les échantillons préalablement déshydratés à 100 et 200° C et augmente au fur et à mesure que la température de pré-traitement s'élève au-dessus de 200° C (tableau XX).

On constate d'autre part (tableau XXI) que N(DP, CH₃OH) est toujours nul lorsqu'on opère avec des échantillons préalablement réhydratés à 200° C. On note enfin (Tableau XXII) que le chauffage sous vide après réaction provoque une diminution de N(DP, CH₃OH) et un dégagement simultané d'eau et d'alcool.

θ déshyd. (°C)	300	400	500
θ' dégazage ap.réaction(°C)	300	400	400
N(SiOH,av.CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,75	0,57	0,42
N(SiOH,ap.CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,30	0,18	0,11
Δ N(SiOH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,45	0,39	0,31
N(CH ₃) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,49	0,53	0,49
N(H ₂ O, calc.) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,47	0,46	0,40
R calc.	0,96	0,87	0,82
N(DP, CH ₃ OH) (10 ⁻³ mol.g ⁻¹)	0,02	0,07	0,09

Tableau XXII - Réaction à 200° C suivie d'un dégazage à la température θ' sur des échantillons préalablement déshydratés à la température θ (gel Aérosil)

Il apparaît ainsi que les "doubles-ports oxygène" qui interviennent dans la réaction sont ceux-là même qui sont réhydratables par la vapeur d'eau dans des conditions expérimentales identiques. Les résultats montrent de plus que les réactions effectuées après réhydratation par l'eau conduisent, pour le gel, au même état final que lorsque

l'on procède au contact directement sur le solide déshydraté. Il semble donc bien que les "doubles-ponts oxygène" soient d'abord réhydratés avec formation de groupements silanols et que ces derniers soient ensuite estérifiés par l'alcool.

L'apparition, lors du contact, de groupements $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{Si} \end{array}$ qui échappent à l'action du réactif et sont susceptibles de se déshydrater à nouveau sous l'influence d'une élévation de la température, vient confirmer cette façon de penser.

On pouvait espérer être définitivement fixé sur l'existence d'une réaction directe, en effectuant le contact à la température de déshydratation initiale de l'échantillon pour éviter le processus de déshydratation intermédiaire. Nous avons procédé à de tels essais et noté que les résultats sont très peu différents de ceux auxquels conduisent les expériences à 200° C, lorsqu'elles sont suivies d'un traitement sous vide à la température de prétraitement du gel.

Il faut toutefois remarquer que ces essais ne permettent pas de conclure de façon certaine. Il est en effet probable que la réaction directe est favorisée par une élévation de la température, de sorte qu'elle peut intervenir de façon beaucoup plus sensible à 300 ou 400° C qu'à 200° C. Il est possible d'autre part qu'un équilibre de déshydratation-réhydratation des "doubles-ponts" s'établisse en présence des molécules d'eau et permette ainsi la réaction indirecte, même à la température du prétraitement.

4. CONCLUSION

L'étude quantitative précédente montre que les "doubles-ponts oxygène" interviennent, à côté des groupements silanols, dans la réaction du méthanol sur les gels de silice.

Le calcul des quantités d'eau dégagées et des rapports R à partir des données spectrales, conduit, dans l'hypothèse des mécanismes (A) et (B), aux mêmes valeurs que nos expériences chimiques. Cette concordance des résultats obtenus par deux méthodes distinctes, à par-

tir de paramètres expérimentaux différents (quantité d'eau dégagée et d'alcool fixé d'une part, nombre de radicaux méthyles et de groupements hydroxyles présents sur le gel avant et après la réaction d'autre part), constitue une preuve solide de l'existence des processus (A) et (B) que nous avons proposés à la suite de notre étude chimique. De nombreuses observations indiquent que la réaction (B) comporte un stade intermédiaire de réhydratation des "doubles-ponts". Aucun résultat ne permet cependant d'écarter la possibilité d'une réaction directe du méthanol.

IV - CONCLUSION

De l'ensemble des résultats obtenus tant par voie chimique qu'à l'aide de la spectrométrie infrarouge, il ressort que le méthanol réagit d'une part sur les groupements silanols selon une réaction d'estérification (A) et d'autre part sur les "doubles-ponts oxygène" selon une réaction d'addition (B), cette dernière pouvant comporter un processus intermédiaire de réhydratation (C).

Cette réaction confirme ainsi le caractère acide des groupements silanols des gels de silice. Elle met de plus à nouveau en évidence la présence de radicaux OH "internes" puisque l'on constate, comme dans le cas de la réaction du diborane, que certains hydroxyles échappent à l'action du réactif. Leur nombre est d'ailleurs toujours légèrement supérieur à celui des "hydroxyles internes" dosés par le diborane.

Cette particularité, qui peut s'expliquer par une différence d'encombrement et de réactivité des molécules CH_3OH et des radicaux BH_3 , indique que la notion d'"hydroxyle interne" dépend, dans une certaine mesure, du réactif utilisé. Il faut toutefois remarquer que l'existence d'une bande caractéristique de ces groupements (bande 3680 cm^{-1}) révèle qu'il s'agit bien là d'une catégorie définie de radicaux OH.

La réaction du diborane avait montré que tous les hydroxyles résiduels se trouvent répartis à la surface du solide lorsque le gel a été traité sous vide au-dessus de 600° C environ. On observe néanmoins qu'une quantité notable de groupements OH subsiste, après l'action de l'alcool, lorsque l'échantillon a été déshydraté au-delà de cette température.

Il semble que ces groupements non réactifs vis-à-vis du méthanol soient essentiellement constitués par des groupements silanols qui seraient régénérés à partir de certains "doubles-ponts" au cours de la réaction et ne pourraient être estérifiés par suite de leur inaccessibilité au réactif ou de leurs interactions par liaison hydrogène.

L'épaulement 3500 cm^{-1} que l'on observe, dans certaines conditions, après la réaction et que l'on a pu attribuer conjointement à des molécules d'eau et à des groupements silanols fortement liés les uns aux autres par des ponts hydrogène, étaye cette hypothèse, à moins qu'il ne traduise le fait que des molécules d'eau restent fixées sur le gel après la réaction.

La réaction apporte enfin une preuve solide de l'existence des "doubles-ponts oxygène" dont nous avons supposé la formation pour expliquer les phénomènes de la déshydratation des gels.

Elle montre, en particulier, qu'ils commencent à prendre naissance à partir de 200° C environ au cours du processus de déshydratation thermique et qu'ils deviennent de plus en plus nombreux au fur et à mesure que la température s'élève.

Les caractéristiques de la réaction sur des échantillons réhydratés par la vapeur d'eau suggèrent d'autre part que les "doubles-ponts" qui interviennent dans la réaction du méthanol sont ceux qui sont susceptibles d'être réhydratés par la vapeur d'eau dans les mêmes conditions. Afin d'apporter des précisions sur cette réhydratation des "doubles-ponts" nous avons entrepris une étude de l'action de l'eau sur les gels de silice.

CHAPITRE VI

ETUDE DE LA REHYDRATATION

Nous avons abordé cette étude, d'une part par *voie chimique* et d'autre part à l'aide de la *spectrométrie infrarouge*.

I — ETUDE CHIMIQUE

Elle consistait essentiellement en la détermination des quantités d'eau fixées en fonction de la température de déshydratation initiale de l'échantillon.

1. MODE OPERATOIRE

La prise d'essai (1g environ) est tout d'abord dégazée, pendant 8 heures, sous un vide de 10^{-4} mm de mercure, à des températures comprises entre 200 et 875°C. Elle est ensuite soumise à l'action de la vapeur d'eau sous la pression de vapeur saturante du liquide à la température ordinaire. Après 12 heures de contact à 25°C, l'échantillon est à nouveau dégazé sous vide pendant 8 heures à 100°C. On procède alors à une seconde déshydratation. Pour cela, on chauffe progressivement le solide de 100 en 100°C jusqu'à 1150°C, en le maintenant sur chaque palier de température pendant 8 heures et en condensant à - 196°C l'eau qui se dégage.

Chaque fraction d'eau ainsi recueillie est dosée volumétriquement par la méthode que nous avons utilisée pour l'étude de la déshydratation des gels (voir chapitre III).

Nous avons vérifié que la réhydratation atteint toujours son terme, quelle que soit la température du prétraitement de l'échantillon, lorsque l'on opère selon le mode opératoire ci-dessus.

2. RESULTATS

Nous avons calculé, pour chaque température de déshydratation initiale θ , la quantité totale d'hydroxyles qui reste sur le gel quand on a procédé à un dégazage à la température θ' , après la réhydratation. Soit $N(\text{OH}, \theta, \theta')$, ce nombre ramené à l'unité de masse du solide.

Les courbes de la *figure 29* représentent les variations de $N(\text{OH}, \theta, \theta')$ en fonction de θ' , dans le cas du gel M et de l'Aérosil.

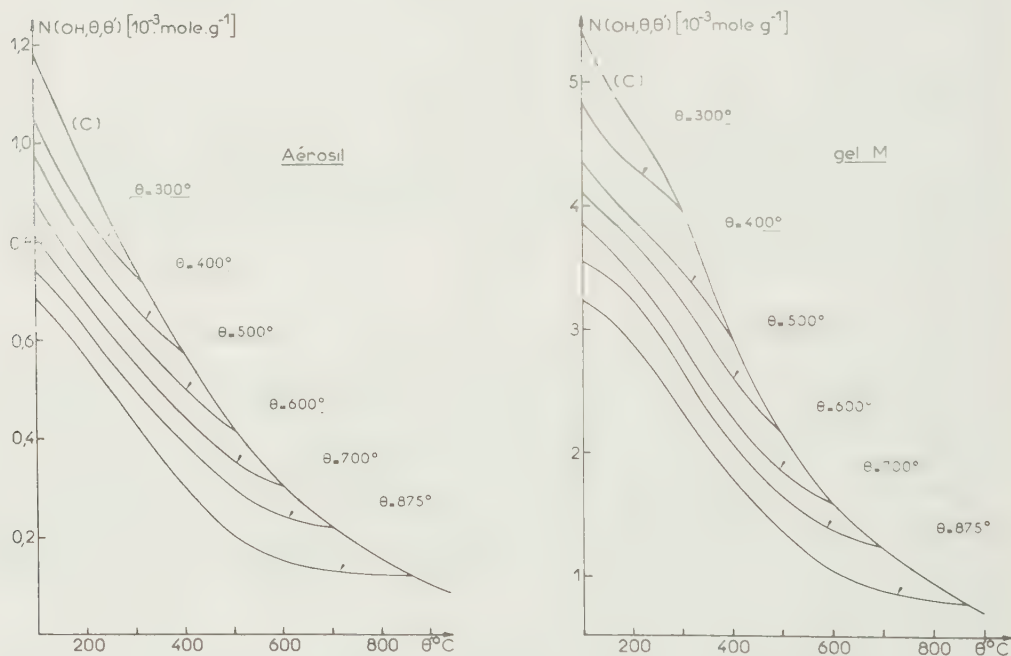


Figure 29 - Teneurs en hydroxyles : résultats relatifs à des échantillons ayant successivement subi les opérations suivantes : 1) déshydratation à la température θ ; 2) traitement par la vapeur d'eau à la température ordinaire ; 3) nouvelle déshydratation à la température θ'

On observe tout d'abord que tous les graphiques se conforment avec la courbe de déshydratation (C) pour $e^1 > 0$. Ce résultat indique que le traitement par l'eau ne modifie pas sensiblement la texture du gel et ne perturbe pas le comportement du solide au-dessus de sa température de première déshydratation.

La position relative des différentes courbes révèle d'autre part que la réhydratation est toujours *incomplète* et qu'elle l'est d'autant plus que la température du dégazage initial est plus élevée. Cette constatation s'explique compte tenu, d'une part de l'impossibilité de régénérer les hydroxyles internes et d'autre part de la formation de ponts siloxanes non réactifs lorsque la première déshydratation est opérée à haute température.

On remarque, par ailleurs, que les courbes deviennent de plus en plus aplaties, au voisinage de 0, au fur et à mesure que la température du prétraitement augmente. C'est ainsi que l'Aérosil dégazé à 875° C ne libère que $0,08.10^{-3}$ moles/g d'hydroxyles entre 500 et 875° C après réhydratation alors qu'il perd $0,3.10^{-3}$ moles/g pour de même intervalle de température, lors du premier traitement thermique.

Cet état de fait semble indiquer qu'une faible proportion seulement des radicaux OH qui disparaissent au-dessus de 500° C est régénérée par l'action de la vapeur d'eau.

Un tel résultat conduirait naturellement à penser que la déshydratation s'opère essentiellement avec formation de ponts siloxanes dans ce domaine de température. Il convient toutefois de noter que les hydroxyles qui sont éliminés entre 200 et 500° C par exemple, sont plus nombreux lorsque le gel a été initialement traité à 875° C que lorsqu'il ne l'a été qu'à 500° C ; ce qui permet de supposer que certains des radicaux éliminés au-dessus de 500° C quittent le solide à plus basse température après leur régénération par la vapeur d'eau.

Pour interpréter cette particularité, on peut supposer qu'à température élevée, les tétraèdres impliqués dans les "doubles-ponts oxygène" se déplacent sous l'action des forces d'attraction électro-

statiques pour que diminue la distance qui sépare les deux atomes de silicium superficiels. Le refroidissement du gel à la température ordinaire ne modifiant pas la disposition des tétraèdres, les OH régénérés seront plus rapprochés que ceux qui ont donné naissance aux "doubles-ponts" initiaux. Dans ces conditions, le processus de condensation s'effectuera plus facilement, donc à plus basse température.

L'examen de la *figure 29* montre enfin que des amorces de palier apparaissent pour les températures θ voisines de 150 - 200°C sur les courbes qui correspondent à des valeurs de θ suffisamment élevées.

Il paraît logique de relier le phénomène à la fin du départ de l'eau moléculaire fixée sur le solide et d'expliquer que le palier ne soit observable que pour des températures de déshydratation initiale supérieures à 600 - 700°C par l'évolution de la texture poreuse du solide sous l'action de la chaleur. Nous avons vu, en effet, que plus le gel a été traité énergiquement, moins il subsiste de pores étroits susceptibles de retenir fortement les molécules d'eau. Il en résulte que ces dernières s'élimineront d'autant plus facilement que le solide aura été initialement plus fortement déshydraté. La condensation des groupements silanols voisins n'intervenant qu'à partir de 200°C environ, il existera donc un domaine de température pour lequel le dégagement d'eau sera très réduit : d'où l'apparition des pseudo-paliers que l'on observe sur les graphiques.

Nous avons tenté de préciser ce point en effectuant une étude par spectrométrie infrarouge, seule capable de *différencier* l'eau moléculaire des groupements silanols et de permettre ainsi d'*évaluer* le nombre des "doubles-ponts oxygène" qui sont réhydratés au cours du traitement par la vapeur d'eau.

II - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE

A - ETUDE QUALITATIVE

L'échantillon était initialement déshydraté à une certaine

température 0, puis réhydraté par la vapeur d'eau à la température ambiante. Il était ensuite traité sous vide à des températures progressivement croissantes.

1. RESULTATS

La figure 30 donne, à titre d'exemple, les spectres obtenus lors du traitement d'un échantillon d'Aérosil préalablement dégazé à 500°C (spectre a).

On constate que le traitement par l'eau diminue légèrement l'intensité de la bande 3748 cm^{-1} tandis qu'il augmente considérablement les absorptions de la région 3700 - 3300 cm^{-1} (spectres b et c). Le chauffage ultérieur du gel provoque un faible développement du pic 3748 cm^{-1} et la disparition progressive des absorptions situées du côté des grandes longueurs d'onde (spectres d,e, f).

Finalement, lorsque l'on atteint la température 0 du dégazage initial, les spectres sont identiques à ceux qui ont été enregistrés avant la réhydratation (spectre g). On remarque toutefois que les graphiques présentent un pic d'absorption à 3710 cm^{-1} qui n'existe pas avant l'action de la vapeur d'eau sur le gel.

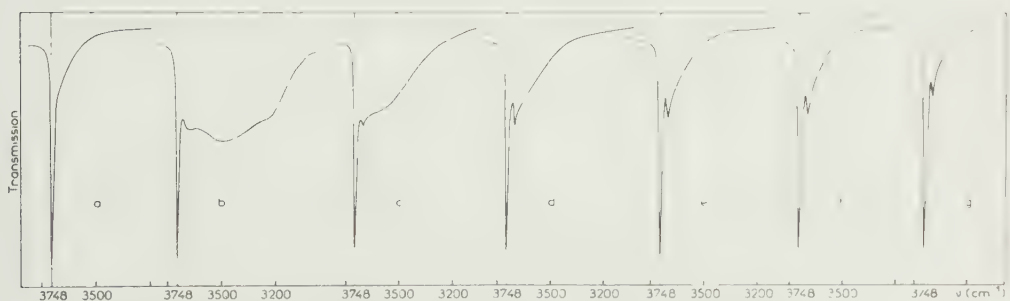


Fig. 30 - Spectres d'un échantillon d'Aérosil dégazé à 500° C (spectre a) ; réhydraté puis soumis à l'action du vide pendant 5 mn (spectre b) ; soumis à l'action du vide pendant 8 heures (spectre c) ; dégazé à 100° C (spectre d), à 200° C (spectre e), à 300° C (spectre f), à 500° C (spectre g).

Des résultats tout-à-fait analogues ont été obtenus dans le cas de nos autres échantillons M et D'.

2. DISCUSSION

Le comportement de la bande 3748 cm^{-1} indique que la réhydratation fait naître des interactions avec un petit nombre de groupements silanols précédemment libres. Ces interactions peuvent s'expliquer par l'augmentation de la densité superficielle des hydroxyles qui résulte de la régénération des radicaux Si-OH à partir des "doubles-ponts oxygène".

La légère augmentation d'intensité de la bande 3748 cm^{-1} que l'on note à la suite du chauffage de l'échantillon après réaction et qui traduit la "libération" d'un certain nombre de groupements OH, tend à confirmer cette hypothèse. Le phénomène peut d'ailleurs être comparé à celui que nous avons pu observer dans des conditions identiques, lors de notre étude de la deshydratation des gels (voir chapitre III).

On constate par ailleurs que le traitement par la vapeur d'eau ne régénère pas les groupements silanols libres qui ont été éliminés au cours du premier dégazage. Il en résulte que le départ de ces groupements s'effectue probablement avec formation de ponts siloxanes et non de "doubles-ponts oxygène" qui seraient réhydratables. Ceci se comprend du fait de l'isolement des OH libres et des températures élevées qui sont nécessaires pour les éliminer.

L'apparition de la bande 3710 cm^{-1} , par réhydratation des gels fortement deshydratés, traduit certainement la formation de groupements OH d'un type particulier au cours de la réaction de l'eau. Il est toutefois impossible, à l'aide des seuls résultats dont nous disposons, d'en préciser la nature exacte. L'intensité modérée de la bande indique, en tout état de cause, que ces groupements n'existent qu'en

nombre restreint et ne doivent pas avoir un rôle très important dans les phénomènes de la réhydratation des gels.

Pour faire apparaître nettement l'évolution de la bande 3μ au cours du traitement thermique qui suit l'action de la vapeur d'eau, nous avons opéré de la même façon que lors de notre étude de la déshydratation (voir chapitre IX), en soustrayant graphiquement les spectres successivement obtenus au fur et à mesure que la température de séchage augmentait. La figure 31 représente les courbes qui ont été ainsi obtenues des spectres tracés sur la figure 30, pour un échantillon d'Aérosil initialement chauffé à 500°C .

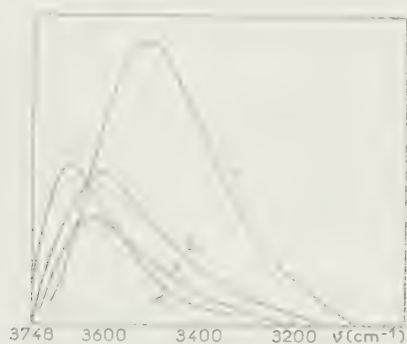


Fig. 31 - Courbes obtenues par soustraction graphique des spectres représentés sur la figure 30. La courbe (a) correspond à l'évolution de la bande 3μ entre 25 et 100°C , (b) entre 100 et 200°C , (c) entre 200 et 300°C ; (d) entre 300 et 500°C .

On constate que la maximum des courbes se déplace progressivement vers les fréquences élevées, au fur et à mesure que la température de séchage s'élève; on peut en conclure que, comme au cours du premier traitement thermique, ce sont les hydroxyles les plus solidement liés entre eux par des ponts hydrogène qui s'éliminent le plus facilement. Il semble donc que le dégagement d'eau soit dû, au-dessus de 200°C , à la condensation de groupements silanols voisins plutôt qu'à l'évaporation de molécules d'eau liées à la surface du solide. Il en

résulte que la réhydratation doit essentiellement s'effectuer par la reconstitution de groupements silanols à partir des "doubles-ponts oxygène".

L'examen qualitatif précédent ne permet toutefois pas, à lui-seul, de préciser à partir de quelle température l'eau moléculaire est totalement évacuée de la surface du solide après la réhydratation.

B - ETUDE QUANTITATIVE

Nous avons mesuré les densités optiques D_m^{OH} , intégrées sur la bande 3μ et ramenées à l'unité de masse du gel (voir chapitre III) sur les spectres enregistrés à la suite d'un dégazage à la température θ' après une première déshydratation à la température θ et une réhydratation par la vapeur d'eau à $25^\circ C$; et nous avons porté, pour chaque température θ , les valeurs de D_m^{OH} en fonction du nombre total d'hydroxyles $N(OH, \theta, \theta')$ alors présents sur 1g de gel.

Les graphiques que nous avons obtenus pour des échantillons d'Aérosil et de gel M initialement dégazés à $500^\circ C$, sont reproduits sur la *figure 32*. On constate tout d'abord que les courbes sont constituées par deux segments de droites qui se coupent pour des valeurs de $N(OH, \theta, \theta')$ qui correspondent à des températures de seconde déshydratation voisines de $150 - 200^\circ C$.

On remarque d'autre part que les deux segments conservent sensiblement les mêmes pentes quelles que soient la nature du gel et la température de prétraitement θ . Ces pentes sont d'ailleurs égales à celles des parties rectilignes des courbes (r) tracées lors de notre étude de la première déshydratation (voir chapitre III).

De tels graphiques montrent que *toute l'eau moléculaire de réhydratation est évacuée de la surface de nos gels dès $200^\circ C$* et qu'à partir de cette température, la déshydratation s'effectue ex-

clusivement par condensation des groupements silanols. L'absence de courbe intermédiaire entre les deux segments de droite révèle, de plus, que ce dernier processus n'intervient pratiquement pas au-dessus de 200°C.

Il en résulte que pour évaluer le nombre $N(DP, H_2O)$ des "doubles-ponts" qui sont réhydratés par action de la vapeur d'eau après un traitement thermique à la température θ , il suffit de mesurer la quantité totale d'hydroxyles qui subsiste sur le gel après un dégazage à 200°C et d'appliquer la relation :

$$N(DP, H_2O) = \frac{1}{2} \left[N(OH, \theta, 200) - N(OH, \theta) \right]$$

où $N(OH, \theta)$ est la teneur en hydroxyles du gel déshydraté à la température θ .

Les résultats obtenus avec l'Aérosil et le gel M sont consignés dans les *tableaux XXIII et XXIV*.

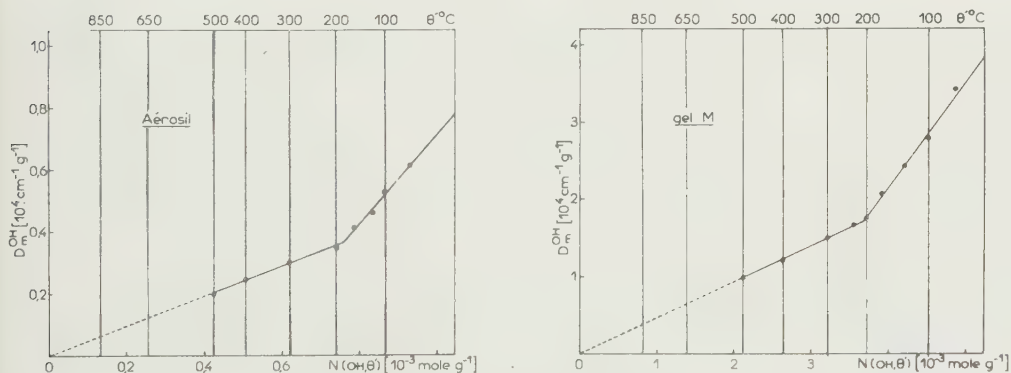


Fig. 32 - Courbes représentant les variations de D_{OH}^{OH} en fonction de $N(OH, \theta')$. [échantillons initialement dégazés à 500°C].

θ déshyd. (°C)	200	300	400	500	600	700	875
$N(DP, H_2O)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,00	0,05	0,11	0,16	0,20	3,21	0,22
$N(OH_S, H_2O, B_2H_6)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,62	0,63	0,65	0,63	0,58	0,50	0,49
$N(OH_S, H_2O)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,70	0,60	0,49	0,38	0,30	0,22	0,12
$N(OH_S, D_2O)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,72	0,60	0,48	0,41	0,30	0,23	0,12
$\Delta(H_2O, CH_3OH)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,24	0,14	0,04	0,04	0,00	0,00	0,00

Tableau XXIII - Résultats relatifs à l'Aérosil.

θ déshyd. (°C)	200	300	400	500	600	700	875
$N(DP, H_2O)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	0,00	0,15	0,47	0,83	0,95	1,01	1,06
$N(OH_S, H_2O, B_2H_6)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	3,27	3,20	3,31	3,22	3,13	2,98	2,54
$N(OH_S, H_2O)$ (10^{-3} mol.g $^{-1}$)	3,65	3,35	2,71	1,99	1,50	1,21	0,76

Tableau XXIV - Résultats relatifs au gel M.

On observe que le nombre des "doubles-ponts" réhydratés augmente avec la température de déshydratation initiale θ . C'est ainsi qu'il passe de $0,05 \cdot 10^{-3}$ mole/g à $0,22 \cdot 10^{-3}$ mole/g pour l'Aérosil et de $0,15$ à $1,06 \cdot 10^{-3}$ mole/g pour le gel M lorsque θ s'élève de 300 à 875°C . On remarque cependant que $N(\text{DP}, \text{H}_2\text{O})$ ne croît que très lentement pour les températures supérieures à $500 - 600^\circ\text{C}$ environ.

III - DISCUSSION

On peut se demander quelle *proportion* des "doubles-ponts oxygène" présents à la surface du gel se trouve réhydratée par la vapeur d'eau.

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons fait réagir du diborane sur les gels préalablement traités par la vapeur d'eau.

Nous avons constaté que le nombre d'hydroxyles superficiels ainsi dosés $N(\text{OH}_s, \text{H}_2\text{O}, \text{B}_2\text{H}_6)$ est sensiblement constant tant que la déshydratation initiale a été effectuée au-dessous de 500°C environ : sa valeur reste toujours très voisine de celle qui est obtenue pour un échantillon qui a été porté à 200°C sans subir de réhydratation ultérieure (voir *tableau X et XI*). On note, par contre, que $N(\text{OH}_s, \text{H}_2\text{O}, \text{B}_2\text{H}_6)$ diminue progressivement au fur et à mesure que la température du prétraitement thermique s'élève au-dessus de 500°C .

De ces résultats, il ressort tout d'abord que tous les "doubles-ponts" qui peuvent être atteints par le diborane sont réhydratables par l'eau. Il est donc raisonnablement permis de penser qu'il en serait de même pour des "doubles-ponts" qui seraient éventuellement accessibles à l'eau sans l'être au diborane. Ceci a d'ailleurs pu être vérifié par des expériences de deutération effectuées par CASTAGNE au Laboratoire (85).

On peut, par conséquent, considérer que l'ensemble des "doubles-ponts oxygène" réagit avec la vapeur d'eau. La détermination des nombres $N(DP, H_2O)$ constitue, dès lors, un *mode de dosage* de ces groupements.

Il découle par ailleurs des observations précédentes que si la déshydratation superficielle des gels s'effectue exclusivement avec formation de "doubles-ponts oxygène" jusqu'à $500 - 600^\circ C$, elle donne aussi naissance, à plus haute température, à des ponts siloxanes $Si - O - Si$ qui échappent à toute déshydratation. Ce résultat confirme les conclusions de notre étude spectrométrique qualitative.

La comparaison des valeurs obtenues pour $N(DP, H_2O)$ et $N(DP, CH_3OH)$ (voir *tableaux XVI et XXIII*), montre que tous les "doubles-ponts oxygène" présents à la surface du gel interviennent dans la réaction de l'alcool méthylique. Il convient cependant de souligner à nouveau que ces groupements ne réagissent pas tous avec le méthanol: certains d'entre eux sont seulement réhydratés par une fraction de l'eau qui est produite par l'estérification des radicaux silanols du gel. Cette particularité indique clairement qu'une partie de la surface accessible à l'eau ne peut être atteinte par le méthanol.

Il était alors intéressant d'examiner s'il en est de même dans le cas du diborane. Les résultats des expériences de réhydratation permettent de répondre à cette question. Si tous les hydroxyles superficiels étaient accessibles au diborane, le nombre $N(DP, \theta_1, \theta_2)$ des "doubles-ponts" formés entre deux températures voisines θ_1 et θ_2 devrait être égal au nombre $N(DP, \theta_1, \theta_2, B_2H_6)$ de ces groupements calculé à partir des nombres $N(OH_S, B_2H_6)$ d'hydroxyles dosés par action du diborane. On devrait donc avoir :

$$N(DP, \theta_1, \theta_2) = N(DP, \theta_1, \theta_2, B_2H_6)$$

$$\text{avec : } N(DP, \theta_1, \theta_2) = [N(DP, H_2O)]_{\theta_2} - [N(DP, H_2O)]_{\theta_1}$$

$$\text{et : } N(DP, \theta_1, \theta_2, B_2H_6) = \frac{[N(OH_s, B_2H_6)]_{\theta_1} - [N(OH_3, B_2H_6)]_{\theta_2}}{2}$$

On constate en réalité (*tableau XXV*) que $N(DP, \theta_1, \theta_2, B_2H_6)$ est nettement inférieure à $N(DP, \theta_1, \theta_2)$ tant que la température de déshydratation du gel reste inférieure à 400° C. Les deux nombres prennent des valeurs sensiblement égales pour des températures voisines de 500 - 600° C. Au-delà, $N(DP, \theta_1, \theta_2, B_2H_6)$ devient supérieure à $N(DP, \theta_1, \theta_2)$ et l'écart entre les nombres augmente à mesure que la température du traitement thermique s'élève.

θ_1 (°C)		200	300	400	500	600	700
θ_2 (°C)		300	400	500	600	700	875
Aérosil	$N(DP, \theta_1, \theta_2)$ (10^{-3} mol.g ⁻¹)	0,05	0,06	0,05	0,04	0,01	0,01
	$N(DP, \theta_1, \theta_2, B_2H_6)$ (10^{-3} mol.g ⁻¹)	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04	0,05
Gel M	$N(DP, \theta_1, \theta_2)$ (10^{-3} mol.g ⁻¹)	0,15	0,32	0,36	0,12	0,06	0,05
	$N(DP, \theta_1, \theta_2, B_2H_6)$ (10^{-3} mol.g ⁻¹)	0,09	0,24	0,32	0,25	0,15	0,23

Tableau XXV

Il en résulte qu'une part non négligeable des hydroxyles accessibles à l'eau échappe à l'action du diborane lorsque le gel est faiblement déshydraté. On comprend aisément que la proportion diminue

en même temps que le degré d'hydratation de l'échantillon car il est probable que les radicaux OH superficiels inaccessibles au diborane sont très proches les uns des autres puisque situés dans des pores très étroits et qu'ils s'éliminent, par conséquent, à des températures peu élevées. Leur proximité est d'ailleurs confirmée par le fait qu'il ne subsiste aucun hydroxyle "libre" après la réaction du diborane sur les gels de silice (voir chapitre IV).

Les résultats obtenus donnent à penser qu'il faut atteindre 500° C environ pour que l'ensemble des hydroxyles superficiels puisse être dosé à l'aide du diborane : l'excellente concordance que l'on observe alors entre les valeurs de $N(\text{OH}_s, \text{B}_2\text{H}_6)$ et $N(\text{OH}, 0)$ en apporte d'ailleurs la confirmation (voir tableaux X et XI).

L'écart que l'on note, pour les températures de déshydratation supérieures à 500-600° C, entre les nombres $N(\text{DP}, \theta_1, \theta_2, \text{B}_2\text{H}_6)$ et $N(\text{DP}, \theta_1, \theta_2)$ ne peut être attribué qu'à la formation des ponts siloxanes.

Compte tenu de ce qui précède, il est possible d'évaluer le nombre $N(\text{OH}_s, \text{H}_2\text{O})$ des radicaux OH accessibles à l'eau pour toute température θ de déshydratation des gels. Au-dessus de 500° C, $N(\text{OH}_s, \text{H}_2\text{O})$ est égal à $N(\text{OH}_s, \text{B}_2\text{H}_6)$. Au-dessous de 500° C, il suffit d'écrire que chaque "double-pont" formé entre la température considérée de 500° C correspond à la disparition de deux hydroxyles superficiels, soit :

$$[N(\text{OH}_s, \text{H}_2\text{O})]_{\theta} = [N(\text{OH}_s, \text{B}_2\text{H}_6)]_{600} + 2 \left\{ [N(\text{DP}, \text{H}_2\text{O})]_{500} - [N(\text{DP}, \text{H}_2\text{O})]_{\theta} \right\}$$

Les valeurs obtenues pour l'Aérosil et le gel M figurent dans les tableaux XXIII et XXIV.

Une comparaison avec les chiffres $N(\text{OH}_s, \text{D}_2\text{O})$ fournis par un dosage isotopique à l'aide de l'eau lourde (85) montre un accord parfaitement satisfaisant.

Remarque 1 - La concordance entre les nombres $[N(\text{OH}_s, \text{H}_2\text{O})]_{200}$ et $[N(\text{OH}_s, \text{D}_2\text{O})]_{200}$ (égaux respectivement à $0,70 \cdot 10^{-3}$ et $0,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol.g}^{-1}$,

dans le cas de l'Aérosil par exemple) montre que l'eau moléculaire subsiste sur les gels à 200° C n'est probablement pas superficielle puisque la détermination de $N(OH_{int.}, H_2O)$ s'effectue par la seule considération des "doubles-ponts oxygène" formés par la condensation de groupements silanols.

Remarque 2 - Les résultats précédents mettent, une fois de plus, l'accent sur le caractère relatif de la notion d'"hydroxyle interne".
 Le tableau XXVI permet de comparer les valeurs $N(OH_{int.}, B_2H_6)$, $N(OH_{int.}, CH_3OH)$ et $N(OH_{int.}, H_2O)$ que l'on obtient dans l'évaluation du nombre de ces groupements à partir des réactions du diborane, du méthanol et de l'eau.

° déshyd. (°C)		200	300	400	500	600	700	875
Gel M	$N(OH_{int.}, B_2H_6)$ (10^{-3} mol.g ⁻¹)	1,40	0,79	0,30	0,13	0,07	0,03	0,01
	$N(OH_{int.}, H_2O)$ (10^{-3} mol.g ⁻¹)	1,02	0,54	0,21	0,13	0,07	0,03	0,01
Aérosil	$N(OH_{int.}, B_2H_6)$ (10^{-3} mol.g ⁻¹)	0,33	0,20	0,10	0,04	0,01	0,00	0,00
	$N(OH_{int.}, CH_3OH)$ (10^{-3} mol.g ⁻¹)	0,44	0,34	0,24	0,24	0,20	0,14	
	$N(OH_{int.}, H_2O)$ (10^{-3} mol.g ⁻¹)	0,25	0,15	0,09	0,04	0,01	0,00	0,00

Tableau XXVI - Comparaison des valeurs obtenues dans l'évaluation du nombre des "hydroxyles internes".

Les écarts que l'on observe proviennent, semble-t-il, des différences de réactivité et d'encombrement moléculaire des divers réactifs.

On remarque que si les valeurs déduites des réactions du diborane et de l'eau sont voisines, elles s'écartent assez considérablement

de celles que fournit la réaction de l'alcool méthylique. On constate, en particulier, qu'une fraction non négligeable des hydroxyles reste inaccessible aux molécules CH_3OH , quelle que soit la température de déshydratation initiale de l'échantillon, ce qui paraît en contradiction formelle avec d'autres résultats puisque nous avons vu que l'ensemble des radicaux silanols est réparti à la surface des gels lorsque ces derniers ont été portés au-dessus de 600°C environ. Cet état de fait doit être attribué à la réhydratation, en cours de réaction, des "doubles-ponts oxygène" inaccessibles au méthanol.

On peut d'ailleurs estimer que le nombre des hydroxyles superficiels qui échappent à l'action du réactif lorsque l'échantillon a été dégazé en-dessous de $500-600^\circ \text{C}$ est sensiblement égal au nombre $[N(\text{OH}_{\text{int.}}, \text{CH}_3\text{OH})]_{600}$ des radicaux OH qui subsistent sur le solide après la réaction sur un échantillon déshydraté à 600°C : il découle en effet de ce qui précède qu'il n'existe plus d'hydroxyles internes et qu'il ne s'est pas encore formé de ponts siloxanes à cette température.

Dans ces conditions et si l'hypothèse de la réhydratation en cours de réaction est exacte, on doit donc obtenir des valeurs très voisines de celles de $N(\text{OH}_s, \text{H}_2\text{O})$ en soustrayant $[N(\text{OH}_{\text{int.}}, \text{CH}_3\text{OH})]_{600}$ des nombres $N(\text{OH}_{\text{int.}}, \text{CH}_3\text{OH})$ qui correspondent aux températures de déshydratation θ inférieures à 600°C .

Les résultats du calcul figurent, pour l'Aérosil, dans la dernière ligne du tableau XXIII. On constate immédiatement que les valeurs obtenues $\Delta(\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH})$:

$$\Delta(\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}) = N(\text{OH}_{\text{int.}}, \text{CH}_3\text{OH}) - [N(\text{OH}_{\text{int.}}, \text{CH}_3\text{OH})]_{600}$$

sont effectivement très proches de celles de $N(\text{OH}_s, \text{H}_2\text{O})$; ce qui apporte une preuve supplémentaire de l'existence d'un processus de réhydratation au cours de la réaction du méthanol.

IV — CONCLUSION

L'action de l'eau sur les gels de silice met à nouveau en évidence l'existence des "doubles-ponts oxygène" et leur caractère extrêmement réactif. De l'ensemble des résultats obtenus, tant par voie chimique que par voie spectrométrique, il ressort que la réhydratation d'un gel de silice s'effectue exclusivement par l'intermédiaire de ces groupements. Dans les conditions où nos expériences sont conduites, la vapeur d'eau ne peut, ni régénérer les "hydroxyles internes", ni rompre les ponts siloxanes qui se forment à haute température au cours du processus de déshydratation.

Les essais de réhydratation fournissent, par ailleurs, un moyen commode pour doser les "doubles-ponts oxygène". Ils permettent de plus, associés à la réaction du diborane, d'évaluer le nombre des groupements hydroxyles accessibles à la vapeur d'eau.

Différentes observations semblent enfin apporter une confirmation à de précédents résultats concernant la localisation "interne" de l'eau moléculaire qui est retenue par les gels entre 150 et 300° C et l'existence d'un processus de réhydratation au cours de la réaction du méthanol sur les "doubles-ponts oxygène".

RESUME ET CONCLUSIONS

L'objet essentiel du présent travail était de tenter de préciser les mécanismes de déshydratation mis en oeuvre lors du "vieillissement thermique" des gels de silice et de déterminer la nature exacte et les propriétés de leurs groupements superficiels. Pour cela, nous avons tout d'abord étudié la déshydratation thermique de ces solides. Pour obtenir des renseignements complémentaires, nous avons ensuite soumis les gels à l'action de différents réactifs : diborane, méthanol, eau.

Toutes ces études ont été conduites, d'une part par spectrométrie infrarouge, pour déterminer la nature des groupements qui se formaient ou qui disparaissaient au cours de chaque traitement et d'autre part à l'aide de méthodes chimiques reposant principalement sur le dosage des produits consommés et des produits dégagés, pour définir la stoechiométrie des réactions et permettre ainsi de préciser le rôle des différents groupements dans les phénomènes observés.

Les essais ont porté sur trois gels de textures très différentes. Les mesures spectrométriques ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Beckmann IR 7. Les échantillons étaient préparés sous la forme de pastilles très minces par frittage d'une poudre obtenue à l'élutriateur après broyage du gel. Les cuves d'absorption que nous avons construites permettaient de traiter le solide, sous un vide de 10^{-4} mm de mercure ou en présence de réactif

chimique, à n'importe quelle température comprise entre -195 et 850°C .

L'étude de la déshydratation par thermogravimétrie à la pression atmosphérique ou par chauffage du solide sous vide et par paliers de température a montré que, pratiquement, c'est uniquement de l'eau qui se dégage lorsqu'on chauffe un gel depuis la température ordinaire jusqu'à 1150°C . Les résultats ont permis de calculer le nombre total de radicaux OH que comportent nos échantillons pour chacun de leurs états d'hydratation. Il est apparu par ailleurs, à la suite de l'examen qualitatif et quantitatif des spectres, qu'il ne subsiste qu'une très petite quantité d'eau moléculaire sur nos produits après un traitement sous vide d'une durée de 8 heures à 200°C . Cette eau moléculaire quitte rapidement le solide dès que la température s'élève, de sorte qu'elle est totalement éliminée de nos échantillons au-dessus de $250 - 300^{\circ}\text{C}$. Diverses observations ont indiqué enfin qu'il existe plusieurs catégories d'hydroxyles sur les gels de silice.

L'étude de l'action du diborane a apporté d'intéressantes précisions sur ces groupements. On a en effet pu interpréter les résultats obtenus en considérant que le diborane réagit selon différents mécanismes qui ont été proposés, d'une part sur les radicaux OH avec formation d'hydrogène, d'autre part sur certains atomes d'oxygène selon une réaction d'addition. La mesure du volume d'hydrogène dégagé au cours de la réaction constituant un mode de dosage de l'ensemble des hydroxyles superficiels, on a été à même de constater que certains radicaux OH sont inaccessibles au réactif et qu'il en est ainsi d'une partie au moins de l'eau moléculaire qui subsiste sur le solide après un dégazage sous vide à $150 - 200^{\circ}\text{C}$. Ces groupements inaccessibles s'éliminent progressivement au fur et à mesure que la température de déshydratation s'élève et disparaissent aux environs de $600 - 700^{\circ}\text{C}$: au-delà de cette température, pratiquement toute l' "eau de constitution" se trouve répartie à la

surface des gels sous forme de groupements silanols.

La réaction du méthanol a permis de confirmer ces conclusions. Nous avons montré que ce composé réagit à la température ordinaire ou à chaud, d'une part sur les groupements silanols selon une réaction d'estérification et d'autre part sur certains groupements superficiels, que nous avons appelés "doubles-ponts oxygène", selon une réaction d'addition, cette dernière pouvant comporter un processus intermédiaire de réhydratation. Cette réaction confirme bien le caractère acide des groupements silanols des gels de silice. Elle apporte d'autre part une preuve solide de l'existence des "doubles-ponts oxygène" dont on avait supposé la formation au cours du processus de déshydratation, par condensation des groupements silanols superficiels des gels.

L'étude de l'action de la vapeur d'eau nous a enfin amenés à considérer que la réhydratation des gels s'effectue exclusivement par l'intermédiaire des "doubles-ponts oxygène". Les expériences de réhydratation mettent donc à nouveau en évidence la présence de ces groupements sur les gels de silice. Elles fournissent de plus un moyen commode pour les doser. Les résultats indiquent que les "doubles-ponts oxygène" commencent à apparaître aux environs de 200° C et qu'ils deviennent de plus en plus nombreux au fur et à mesure que la température augmente. On note toutefois que le processus de déshydratation conduit également à la formation de ponts siloxanes non réactifs lorsque la température est élevée. Associés à la réaction du diborane, les essais de réhydratation ont d'autre part permis d'évaluer le nombre des hydroxyles accessibles à la vapeur d'eau. Ils semblent confirmer, enfin, l'inaccessibilité de l'eau moléculaire qui est retenue par les gels entre 150 - 300° C.

De l'ensemble des résultats, il ressort que quatre catégories d'hydroxyles sont présentes sur les gels de silice qui ont subi

une déshydratation sous vide à 180 - 200° C.

- La première catégorie (bande I.R. 3550 cm^{-1}) est constituée par de l'eau moléculaire qui est probablement située dans la masse même du gel.

- La deuxième (absorptions s'étendant de 3748 à 3300 cm^{-1} environ) comprend des groupements silanols superficiels, liés les uns aux autres par des ponts hydrogène.

- La troisième (bande 3748 cm^{-1}) est composée de groupements silanols superficiels "libres", c'est-à-dire indépendants les uns des autres.

- Des hydroxyles d'un quatrième type (bande 3680 cm^{-1}) peuvent être qualifiés d' "internes" car ils échappent à l'action des réactifs chimiques.

Ces différentes espèces d'hydroxyles participent de la façon suivante aux processus de déshydratation qui se développent au-dessus de 200° C.

- Les petites quantités d'eau moléculaire qui subsistent sur le solide à cette température sont facilement évacuées par un chauffage modéré de l'échantillon à 250 - 300° C.

- L'élimination des radicaux OH "internes" débute à 200° C et se poursuit jusqu'à leur disparition complète, à 600 - 700° C environ.

- Les hydroxyles superficiels, liés par des ponts hydrogène, commencent également à quitter le gel à 200° C environ. Le processus comporte un mécanisme de condensation conduisant à la formation de "doubles-ponts oxygène" et s'étend progressivement à des hydroxyles de plus en plus éloignés au fur et à mesure que la température augmente.

- Finalement, à 600 - 700° C, il ne subsiste que les groupements silanols superficiels libres. La déshydratation, favorisée par l'agitation thermique, se poursuit alors aux dépens de ces groupements, en donnant principalement naissance à des ponts siloxanes.

ANNEXE I

DOSAGE DU FER, DE L'ALUMINIUM, DU SODIUM, DU POTATIUUM

DU CALCIUM, DU CHLORE ET DES IONS SO_4^{--}

On procède à la mise en solution de l'échantillon de la façon suivante : une prise d'essai de l'ordre de 2g est attaquée dans un creuset en platine par un mélange acide fluorhydrique - acide perchlorique. On reprend par de l'eau additionnée, sauf pour le dosage du chlore, d'un peu d'acide chlorhydrique et on ajuste la solution à 50 ou 250 cm^3 selon les cas.

a- Dosage du fer

Il a été effectué par la méthode colorimétrique à l'orthophénanthroline.

La solution est amenée à pH_4 par addition d'acétate de sodium. Le fer ferrique est ensuite réduit en fer ferreux par 2 ou 3 cm^3 d'une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 10 %. On obtient une coloration rose en ajoutant alors 2 ou 3 cm^3 d'une liqueur d'orthophénanthroline à 0,5 %.

Les mesures sont faites pour la longueur d'onde de 490 $\text{\AA}$ et la courbe d'étalonnage est tracée en opérant sur des étalons préparés à partir de sel de Mohr.

b- Dosage de l'aluminium

On a procédé par colorimétrie à l'aide de l'ériochrome cyanine

R₁ en employant l'acide thyoglycolique pour réduire et complexer les ions gênants.

On prélève deux fois 10 cm³ sur les 250 cm³ de la solution à analyser. Après avoir neutralisé les deux prises, on ajoute dans l'un des essais 25 ml de thioglycolate et dans l'autre 1 ml de EDTA, puis dans les deux essais 5 ml d'ériochromecyanine et 5 ml d'un tampon acétate à pH 5,9 - 6,0.

On complète à 50 ml et on détermine la densité optique à 535 mμ, la cuve référence contenant la solution où l'aluminium et le fer sont dissimulés par l'EDTA.

c — Dosage du sodium, du potassium et du calcium

On a opéré par spectrométrie de flamme sur la solution amenée à 250 cm³. Les liqueurs utilisées pour l'étalonnage ont été préparées par dissolution de chlorure de potassium, de chlorure de sodium et de carbonate de calcium dans l'eau (additionnée, dans ce dernier cas, d'un peu d'acide chlorhydrique).

d — Dosage des ions SO₄⁻⁻

La détermination a été effectuée volumétriquement à l'aide d'une solution titrée de chlorure de baryum en présence de tétrahydroxyquinone comme indicateur de concentration de Ba.

e — Dosage du chlore

Les ions Cl⁻ ont été dosés par une solution titrée de nitrate mercurique. Les ions mercuriques Hg²⁺ forment avec les ions Cl⁻ le complexe Hg Cl₂ très faiblement ionisé : l'excès d'ions Hg²⁺ est mis en évidence au moyen de la diphenylcarbazone qui vire au violet en présence d'ions mercuriques non complexés.

ANNEXE II

1. PRINCIPE DE L'ELUTRIATEUR BAHCO

L'échantillon est introduit dans un courant d'air dont le parcours a la forme d'une spirale plate convergente, la vitesse de l'air ayant une composante centripète réglable.

Les plus grosses particules sont projetées par la force centrifuge à l'extérieur du tourbillon ; les plus fines sont attirées vers le centre. Une grandeur bien déterminée de particules se trouve donc en équilibre entre les deux forces et forme ainsi une limite entre les deux fractions. Le réglage de la force centrifuge permet de fixer la limite du fractionnement.

2. PRINCIPE DE L'ELUTRIATEUR WALTHER

L'appareil est schématiquement représenté sur la figure (33) Son organe essentiel est constitué par une chambre circulaire dont la paroi latérale comporte quatre orifices et dont le fond est percé d'un puits en son centre et d'une fente annulaire sur son pourtour. Solidaire de la paroi supérieure, un tube plonge dans le puits central. A la sortie de la chambre de séparation et après passage dans un filtre à toile, ce tube est relié à l'orifice d'aspiration d'une pompe. La chambre est placée sous une cloche de sorte que l'air aspiré ne peut entrer dans l'appareil que par les orifices du pourtour ou par la fente annulaire.

Pour assurer la récupération des particules, le puits central coiffe un bac B, la fente annulaire est reliée à un bac A et le filtre à toile à un bac C.

L'échantillon est introduit dans l'appareil avec l'air aspiré par les orifices latéraux et subit un mouvement rapide de rotation dans la chambre. Les particules suffisamment grosses pour vaincre, sous l'action de la force centrifuge, le courant d'air qui remonte

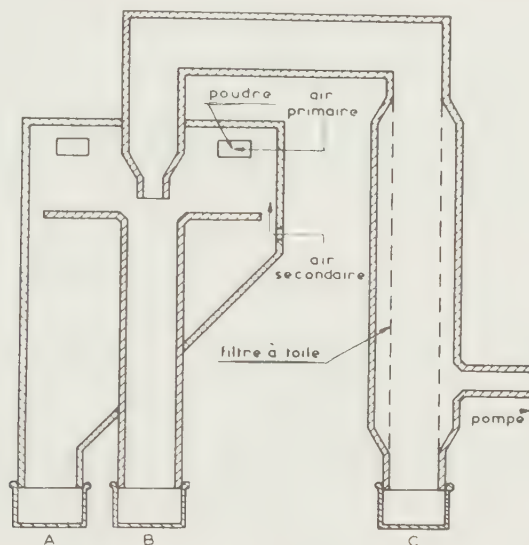


Fig. 33 - Schéma de l'élutriateur WALTHER.

par l'orifice annulaire tombent dans ce dernier et sont collectées dans le bac A. Les autres sont entraînées par le fluide vers le puits central : les plus grosses se rassemblent dans le bac B, tandis que les plus fines sont aspirées dans le tube central et transportées pneumatiquement jusqu'au filtre à toile.

ANNEXE III

COMPARAISON DES GELS AYANT SUBI OU NON

LE PASTILLAGE

1. CALCUL DE L'AIRE DE LA SURFACE CREEE AU COURS DU BROPAGE

Faisons par exemple le calcul dans le cas où l'on broie un échantillon de gel M de granulométrie de 1 mm pour obtenir des particules de 4 μ de diamètre.

La densité apparente d_g du gel est donnée par la relation :

$$d_g = \frac{1}{\frac{1}{d_s} + V_p}$$

où d_s représente la densité vraie du solide et V_p le volume des sphères contenues dans 1g de produit.

Pour le gel M : $d_s = 2,2$ et $V_p = 0,625$

D'où $d_g \approx 1$

Soit V_g le volume apparent de chaque grain :

$$V_g = 0,525 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$$

Si on appelle N le nombre moyen de grains contenus dans 1g de gel, on a :

$$N = \frac{1}{d_g \cdot V_g} = 1900$$

Soit S_g l'aire de la surface apparente de chaque grain et S l'aire spécifique apparente du produit avant le broyage. On a :

$$S = S_g \cdot N = 120 \text{ cm}^2/\text{g}$$

Un calcul analogue conduit à l'aire spécifique apparente après broyage !

On obtient :

$$S_r = 1,45 \text{ m}^2/\text{g}$$

On voit que le concassage de 1g de gel crée une surface de l'ordre de 1,5 m² tout-à-fait négligeable devant les quelques 550 m² de surface interne que développe cette masse de solide.

2. COMPARAISON DES AIRES SPECIFIQUES

Nous avons mesuré par la méthode B.E.T. les aires spécifiques de différents gels de granulométrie 1- 1,6 mm après les avoir dégazés pendant 8 heures sous un vide de 10^{-4} mm de mercure à des températures comprises entre 200 et 900°C. Nous avons procédé de la même façon sur des pastilles traitées dans des conditions identiques.

Le tableau XXVII donne, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour le gel M. On constate que les valeurs correspondant aux pastilles et au solide non broyé *diffèrent de moins de 5 %* quelle que soit la température de déshydratation.

Les autres échantillons conduisent à des résultats tout-à-fait analogues.

θ dégazage (°C)	200	400	600	900
gel non pastillé	570	538	465	266
gel pastillé	561	525	460	252

Tableau XXVII - Gel M. - Comparaison des aires spécifiques (exprimées en m²/g) des gels pastillés et non pastillés.

3. COMPARAISON DES COURBES DE DESHYDRATATION

Nous avons tracé les courbes représentant la variation de poids ramenée à l'unité de masse de gel anhydre en fonction de la température en suivant de façon continue, à l'aide de la thermoba-

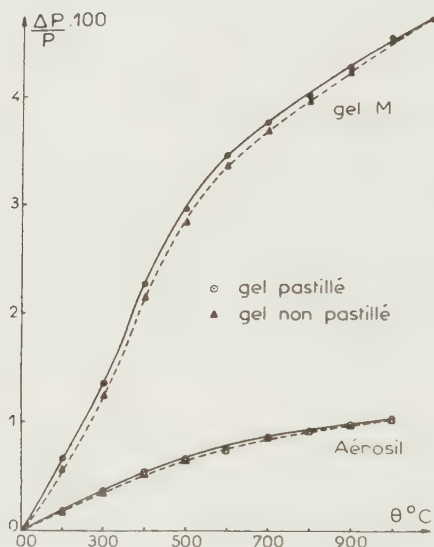


Fig. 34 - Comparaison des courbes de déshydratation des gels ayant subi ou non le pastillage.

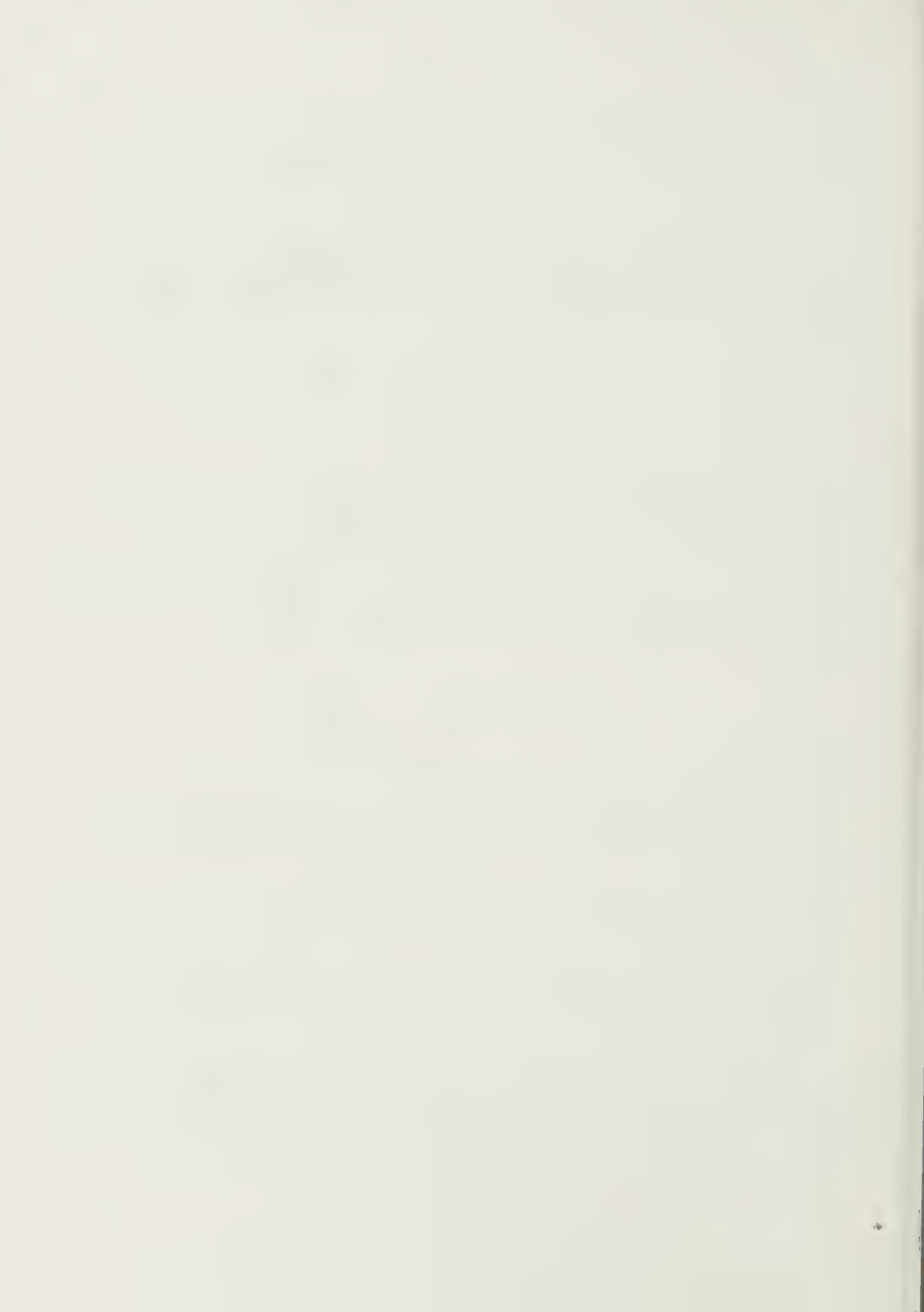
lance de Chevenard (voir chapitre III), la perte de poids des échantillons au cours d'un échauffement à vitesse constante jusqu'à la température de 1100°C.

Les mesures ont été effectuées pour différents gels et parallèlement pour les pastilles correspondantes.

La figure (34) représente les courbes qui ont été tracées dans le cas du gel M et de l'Aérosil. On constate que les graphiques obtenus pour la pastille et pour le produit initial sont très voisins.

On remarque cependant que si les courbes qui correspondent à l'Aérosil sont pratiquement superposées, celles qui caractérisent le gel M présentent un léger décalage : la déshydratation du gel pastillé paraît être favorisée. Cette constatation peut s'interpréter de la façon suivante : pour s'éliminer, la vapeur d'eau provenant de la déshydratation doit progresser par diffusion à travers le réseau de pores jusqu'à la surface externe du solide. La durée du trajet sera d'autant plus longue que le diamètre des grains sera plus grand, ce qui explique que, compte tenu de la vitesse de chauffe, la différence entre les degrés de déshydratation du produit initial et de la pastille soit plus grande pour le gel M de granulométrie 1- 1,6 mm que pour l'Aérosil pulvérulent.

Nous avons d'ailleurs vérifié cette hypothèse en élevant la température de façon discontinue et en maintenant le gel suffisamment longtemps sur chaque palier de température. On constate effectivement que les deux courbes obtenus dans ces conditions, pour une durée de déshydratation de 8 heures à chaque température, sont parfaitement superposables même dans le cas du gel M.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) B. CHARLES-MESSANGE, *Communication personnelle*.
- (2) C.J. PLANK, *J. Colloid Sci.*, 2, 413, 1947.
- (3) K.S.W SING et J.D. MADELEY, *J. appl. Chem.*, 3, 549, 1953.
- (4) I.E. NEIMARK et I.B. SLINYAKOVA,
 - *Kolloid. Zh. S.S.S.R.*, 18, 2, 219, 1956.
 - *Kolloid. Zh. S.S.S.R.*, 20, 1, 84, 1958.
- (5) S. BRUNAUER, P.H. EMMETT et E. TELLER., *J. amer. chem. Soc.*,
 60, 309, 1938.
- (6) S. BRUNAUER, *The adsorption of gases and vapours*, Oxford Uni-
 versity Press, London, 1953.
- (7) J. BASTICK, *Bull. Soc. chim.*, 437, 1953.
- (8) W.O. MILLIGAN et H.H. RACHFORD, *J. phys. coll. Chem.*, 51, 333,
 1947.
- (9) R.A. VAN NORDSTRAND, W.E. KREGER et H.E. RIESS, *J. phys. coll.*
 Chem., 55, 621, 1951.
- (10) C. PIERCE, *J. phys. Chem.*, 57, 149, 1953.
- (11) W.C. PRICE et K.S. TETLOW, *J. chem. Phys.*, 16, 1157, 1948.
- (12) R.P. EISCHENS et W.A. PLISKIN, *Advances in Catalysis and Related*
 Subjects., Academic Press Inc., New-York, 1958, vol. X.
- (13) H. PRIMAS et H.H. GÜNTARD, *Helv. chem. Acta.*, 37, 360, 1954.
- (14) R. LEJEUNE et G. DUYCKAERTS, *Spectrochim. Acta.*, 6, 194, 1954.
- (15) U. SCHIEDT et H. RESTLE, *Z.f. Naturforschung*, 9b, 182, 1954.
- (16) B. FRANCK, *Z.f. Naturforschung*, 9b, 276, 1954.
- (17) M. COURTOIS et S.J. TEICHNER, *Bull. Soc. chim.*, 1773, 1960.
- (18) J.H. DE BOER et J.M. VLEESKENS, *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.*
 Proc., B 61, 1, 1958.
- (19) C. NACCACHE, J. FRANCOIS-ROSSETTI et B. IMELIK, *Bull. Soc. chim.*
 404, 1959.
- (20) C. NACCACHE et B. IMELIK, *Bull. Soc. chim.*, 553, 1961.
- (21) J. FRAISSARD, *Thèses*, Paris, 1961.

- (22) W. STÖBER, *Kolloid Z.*, 145, 17, 1956.
- (23) G.I. YOUNG, *J. Colloid Sci.*, 13, 67, 1958.
- (24) B.V. ILIN, V.F. KISELEV et K.G. KRASILNIKOV, *Vestnik Moskov. Univ., Ser. Mat., Mekh., Astron., Fiz., Khim.*, 12, 6, 35, 1957.
- (25) W.A. WEYL, *New Approach to surface chemistry of silice and silicates.*, Cornell Univ. Press, New-York, 1955.
- (26) A.V. BONDARENKO, *Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R.*, 125, 573, 1959.
- (27) I. SHAPIRO et H.G. WEISS, *J. phys. Chem.*, 57, 219, 1953.
- (28) J.J. FRIPIAT et J. UYTTERHOEVEN, *J. phys. Chem.*, 66, 800, 1962.
- (29) P. CHEVENARD, X. WACHE et R. DE LA TULLAYE, *Bull. Soc. chim.*, 41, 1947.
- (30) R.K. ILER, *The Colloid chemistry of silica and silicates*, Cornell Univ. Press, New-York, 1955.
- (31) V.A. DZISKO, A. VISHNESKAJA et V.S. CHESALOVA, *Zh. fiz. Khim.*, 24, 1416, 1950.
- (32) J.H. DE BOER et J.H. VLEESKENS, *Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc.*, B 61, 3, 1958.
- (33) V. YA. DAVYDOV, A.V. KISELEV et L.T. ZHURAVLEV, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 2254, 1964.
- (34) J. LECOMTE, *Handbuch der Physik*, Springen-Verlag, Berlin, 1958, T. XXVI, p. 671.
- (35) J.W. ELLIS, *Phys. Rev.*, 38, 582, 1931.
- (36) C.H. CARTWRIGHT, *Nature, Lond.*, 135, 872, 1935.
136, 181, 1935.
Phys. Rev., 49, 470, 1936.
- (37) J.J. FOX et A.E. MARTIN, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 174, 234, 1940.
- (38) W.W. COBLENTZ, *J. Franklin Inst.*, 172, 309, 1911.
- (39) A.M. BUSWELL, K. KREBS et W.H. RODEBUSH, *J. amer. chem. Soc.*, 59, 2603, 1937.
- (40) V. GARINO-CANINA, *C.R. Acad. Sci.*, 239, 705, 1954.
- (41) N.G. YAROSLAVSKII et A.N. TEREININ, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 66, 885, 1949.
- (42) L.N. KURBATOV et G.G. NEWLMIN, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 68, 341, 1949.
- (43) N.G. YAROSLAVSKII, *zn. fiz. Khim.*, 24, 68, 1950.
- (44) N.G. YAROSLAVSKII et A.V. KARYAKIN, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 85, 1103, 1952.
- (45) A.N. SIDOROV, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 95, 1235, 1954.

- (46) V.A. NIKITIN, A.N. SIDOROV et A.V. KARYAKIN, *Zh. fiz. Khim.*, 30, 117, 1956.
- (47) A. CHEVET, *J. Phys. Radium*, 14, 493, 1953.
- (48) R. MAC DONALD, *J. phys. Chem.*, 62, 1168, 1958.
- (49) G.C. PIMENTEL, C.W. GARLAND et G. JURA, *J. amer. chem. Soc.*, 75, 803, 1953.
- (50) R. MAC DONALD, *J. amer. chem. Soc.*, 79, 850, 1957.
- (51) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, D. Van Nostrand Compagny, New-York, 1960, vol. II.
- (52) J. BARRIOL, *J. Phys. Radium*, 7, 209, 1946.
- (53) R.S. KRISHNAN, *Nature Lond.*, 155, 452, 1945.
- (54) B.D. SAKSENA et H. NARAIN, *Proc. indian Acad. Sci.*, A 30, 128, 1949.
- (55) F. MATOSSSI, *J. chem. Phys.*, 17, 678, 1949.
- (56) E.R. LIPPINCOTT, A. VAN VALKENBURG, CH.S. WEIR et E.N. BUNTING, *J. Res. nation. Bur. Stand.*, 61, 61, 1958.
- (57) C. SCHAEFER, F. MATOSSSI et K. WIRTZ, *Z. Physik*, 89, 210, 1934.
- (58) C. SCHAEFER et M. SCHUBERT, *Z. techn. Phys.*, 3, 201, 1922.
- (59) F. MATOSSSI et H. KRUGER, *Z. Physik*, 99, 1, 1936.
- (60) M. HACCURIA, *Bull. Soc. chim. belges*, 62, 428, 1953.
- (61) J.M. HUNT, M.P. WHISHERD et L.C. BONHAM, *Anal. Chem.*, 22, 1478, 1950.
- (62) J. WEILER, *Z. Physik*, 80, 617, 1933.
- (63) J.J. FRIPIAT, M.C. GASTUCHE et R. BRICHARD, *J. phys. Chem.*, 66, 805, 1962.
- (64) L.H. LITTLE et M.V. MATHIEU, *Actes du 2ème Congrès International de catalyse*, Paris, 1961, t. 1, p. 771.
- (65) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and molecular structure*, D. Van Nostrand Compagny, New-York, 1961, vol. I.
- (66) N.V. SHISHKIN, E.A. KROGIUS et P.A. L'VOVICH, *Zapiski Vses. Mineral, Obshchestva*, 87, 682, 1958.
- (67) H.S. YODER et H.P. EUGSTER, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 8, 225, 1955.
- (68) W.H. ZACHARIASEN, *J. amer. chem. Soc.*, 53, 2123, 1931.
- (69) J.C. SLATER, *Phys. Rev.*, 38, 325, 1931.
- (70) W.S. TATLOCK et E.G. ROCHOW, *J. org. Chem.*, 17, 1555, 1952.
- (71) I. SHAPIRO et H.G. WEISS, *J. amer. chem. Soc.*, 81, 1823, 1959.
- (72) C. NACCACHE et B. IMELIK, *C.R. Acad. Sci.*, 250, 2019, 1960.

- (73) M.V. MATHIEU et B. IMELIK, *J. chim. phys.*, 59, 1189, 1962.
- (74) I. SHAPIRO, H.G. WEISS, M. SCHMICH, S. SKOLNIK et G.E.L. SMITH, *J. amer. chem. Soc.*, 74, 901, 1952.
- (75) H.I. SCHLESINGER et H.C. BROWN, *J. amer. chem. Soc.*, 75, 195, 1953.
- (76) P.C. MAYBURY et W.S. KOSKI, *J. chem. Phys.*, 21, 742, 1953.
- (77) J. BASTICK, M. BAVEREZ et M. CASTAGNE, *Bull. Soc. chim.*, 1292, 1965.
- (78) N.R. MOORE et M.R. WARD, *J. phys. Chem.*, 64, 832, 1960.
- (79) M. BAVEREZ, B. HATIER, M. BASTICK et J. BASTICK, *Bull. Soc. chim.*, 1298, 1964.
- (80) W.C. PRICE, *J. chem. Phys.*, 16, 894, 1948.
- (81) M. DJIGUIT, A.V. KISELEV, N.N. MIKOS - AVGUL et K.D. CHTCHERBAKOV, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 70, 441, 1950.
- (82) J. BASTICK, *C.R. Acad. Sci.*, 234, 1279, 1952.
- (83) G. KHODADADI, *C.R. Acad. Sci.*, 244, 198, 1957.
- (84) S. FRANCIS, *J. chem. Phys.*, 19, 942, 1951.
- (85) M. CASTAGNE, *Communication personnelle*.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS ETUDIES	5
I - Analyse chimique	5
II - Aires spécifiques	6
III- Diamètre moyen des pores	8
IV- Répartition des pores en fonction de leur rayon	9
V - Conclusion	11
CHAPITRE II : APPLICATION DE LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE A	
L'ETUDE DES GELS DE SILICE	13
I - Bases théoriques et interprétation des spectres	13
Molécules libres,13 - Groupements de surface,15.	
II - Techniques expérimentales	17
Préparation des échantillons,17 - Cellules d'absorption,22 - Spectrographe,28.	
CHAPITRE III : ETUDE DE LA DESHYDRATATION	31
I - Introduction	31
II - Evaluation du nombre total des groupements hydroxyles	34
Thermogravimétrie à la pression atmosphérique,35 -	
Déshydratation sous vide,37 - Calcul du nombre total	
des groupements hydroxyles,41 - Conclusion,46.	
III- Etude par spectrométrie infrarouge	47
A - Généralités	47
B - Etude qualitative	51
Mode opératoire,51 - Résultats : bandes étrangères,52;	
bandes Si-O,56 ; bandes OH, 61.	
C - Etude quantitative	75
Principe de la méthode,75 - Application,78 - Résultats, 80 - Etude de la bande 6 μ ,83.	
IV - Conclusion	90

	Page
CHAPITRE IV : ETUDE DE L'ACTION DU DIBORANE	92
I - Introduction	92
II - Préparation du diborane	95
III - Etude chimique	96
Modes opératoires, 96 - Résultats, 98 - Discussion, 101.	
IV - Action du diborane partiellement deutéré	103
Préparation du réactif, 103 - Mode opératoire, 104 -	
Analyse chromatographique H_2 -HD-D ₂ , 104 - Résultats, 106.	
V - Etude par spectrométrie infrarouge	107
Mode opératoire, 107 - Résultats, 108 - Discussion, 110.	
VI - Conclusion	118
CHAPITRE V : ETUDE DE L'ACTION DU METHANOL	122
I - Etude préliminaire	123
Mode opératoire, 123 - Résultats, 125.	
II - Etude chimique	129
Mode opératoire, 129 - Résultats et discussion, 131 -	
Conclusion, 143.	
III - Etude par spectrométrie infrarouge	144
A - Etude qualitative	144
Mode opératoire, 144 - Résultats : bandes CH, 145; ban-	
des OH, 147 - Discussion, 150 - Conclusion, 155.	
B - Etude quantitative	156
Dosage des radicaux silanols, 156 - Dosage des radicaux	
méthyles, 158 - Résultats et discussion, 162 - Conclu-	
sion, 167.	
IV - Conclusion	168
CHAPITRE VI : ETUDE DE LA REHYDRATATION	170
I - Etude chimique	170
Mode opératoire, 170 - Résultats, 171.	
II - Etude par spectrométrie infrarouge	173
A - Etude qualitative	173
Résultats, 174 - Discussion, 175.	
B - Etude quantitative	177
III - Discussion	180

	Page
IV- Conclusion	185
RESUME ET CONCLUSIONS	187
ANNEXE I : DOSAGE DU FER, DE L'ALUMINIUM, DU POTATUM, DU CAL- CIUM, DU CHLORE ET DES IONS SO_4^{--}	191
ANNEXE II : PRINCIPES DES ELUTRIATEURS BAHCO ET WALTHER	193
ANNEXE III : COMPARAISON DES GELS AYANT SUBI OU NON LE PASTILLAGE Calcul de l'aire de la surface créée au cours du broya- ge,195 - Comparaison des aires spécifiques,196 - Compa- raison des courbes de déshydratation,197.	195
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	199
TABLE DES MATIERES	203

DEUXIEME THESE

Proposition donnée par la Faculté

SPECTROMETRIE INFRAROUGE : INTENSITE ABSOLUE D'ABSORPTION

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 24 mai 1966
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier, 3 NANCY

Dépot légal N° 197, ENSIC Editeur
2^e trimestre 1966

Vu et approuvé

Nancy, le

11 juillet 1966

Le Doyen de la Faculté

des Sciences de Nancy

J. AUBRY

Vu et permis d'imprimer

Nancy, le

12 juillet 1966

Le Recteur de l'Académie de Nancy

Président du Conseil de l'Université

P. IMBS

